SÉRIE A, N° 2201
N° D'ORDRE :
3072

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JANINE CHAUVELIER
Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Assistante à la Faculté des Sciences de Paris.

1re THÈSE. — ETUDE DE L'ADDITION DE L'EAU, DE L'AMMONIAC ET DES AMINES NON TERTIAIRES SUR LES CÉTONES α-α'-DIACÉTYLÉNIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT ..... *Président.*
PRÉVOST ..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **CHAUVELIER.**
Prénom : **Janine.**

Date de la soutenance : 5 mai 1948.
Numéro d'ordre : 3072. *Série A, n°* 2201.

CHAUVELIER (Janine). — Étude de l'addition de l'eau de l'ammoniac et des amines non tertiaires sur les cétones α-α'-diacétyléniques. — *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 55 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2201. N° 3072.

CHAUVELIER (Janine). — Étude de l'addition de l'eau de l'ammoniac et des amines non tertiaires sur les cétones α-α'-diacétyléniques. — *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 55 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2201. N° 3072.

CHAUVELIER (Janine). — Étude de l'addition de l'eau de l'ammoniac et des amines non tertiaires sur les cétones α-α'-diacétyléniques. — *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 55 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2201. N° 3072.

CHAUVELIER (Janine). — Étude de l'addition de l'eau de l'ammoniac et des amines non tertiaires sur les cétones α-α'-diacétyléniques. — *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 55 p.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2201. N° 3072.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0115

Série A, N° 2201
N° d'ordre :
3072

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JANINE CHAUVELIER
Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Assistante à la Faculté des Sciences de Paris.

1re THÈSE. — ETUDE DE L'ADDITION DE L'EAU, DE L'AMMONIAC ET DES AMINES NON TERTIAIRES SUR LES CÉTONES α-α'-DIACÉTYLÉNIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Mai 1948 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*
PRÉVOST..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. PLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
FOCH	† Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
JOB.....	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	† Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	† Physiologie végétale.
GARNIER.....	† Géométrie supérieure.
PÉRES.....	† Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
LAUGIER.....	† Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	† Technique Aéronautique
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes températures.
CHAZY.....	† Mécanique analytique.
H. GAULT...	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	† Théories chimiques.
VALIRON	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales
Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
AUBEL.....	† Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	† Botanique.
CABANNES	† Recherches physiques.
GRASSÉ.....	† Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	† Chimie.
WYART.....	Minéralogie.
TEISSIER.....	† Zoologie.
MANGENOT.....	† Biologie végétale.
P. AUGER.....	† Physique quantique et relativité.
MONNIER.	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	Géologie.
ROCARD.....	† Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FAVARD.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....	Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH	Evolution des êtres organisés.
KASTLER.....	Physique.
CHATELET.....	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
BAUER	† Chimie-Physique.
RIVIÈRE	Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS	Physique.
MAX MORAND	Physique.
ARNULF	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Zoologie.
SOLEILLET	Physique.
FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	† Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie biologique.
LAPORTE	Physique générale et Radio-activité.
QUESNEY.....	Météorologie et Physique de l'atmosphère.

Secrétaire ..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A la mémoire
de Madame Jules VITRANT

A mon Père

A mon Maître
Monsieur le Professeur Charles PRÉVOST

ÉTUDE DE L'ADDITION DE L'EAU, DE L'AMMONIAC ET DES AMINES NON TERTIAIRES SUR LES CÉTONES α-α'-DIACÉTYLÉNIQUES

Par Janine CHAUVELIER
Ingénieur Chimiste I. C. P.
Assistante à la Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION

Ce travail a été inspiré par une réaction inattendue.

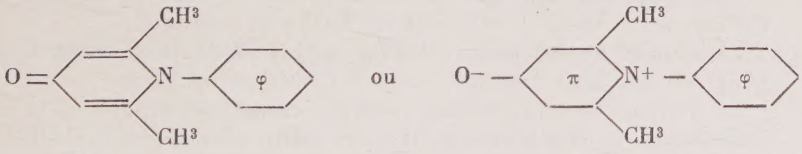
Ayant préparé la dipropynyl cétone :

$$CH_3 - C \equiv C - CO - C \equiv C - CH_3,$$

et l'ayant chauffée dans un tube à essais, en présence d'aniline, nous avons vu se déclencher vers 150° une réaction violente, presque explosive, accompagnée d'un grand échauffement et d'un noircissement de la masse, ne laissant que peu d'espoir d'en isoler un composé défini.

Nous avons constaté avec surprise qu'au refroidissement apparaissent des cristaux, et celle, plus grande encore, de pouvoir les extraire par l'eau, où ils sont extrêmement solubles à chaud.

Après bien des hésitations et des hypothèses qu'une étude préliminaire nous permit d'écarter, nous avons pensé que cette substance pouvait être la phényl lutidone, que l'on peut écrire :



corps déjà décrit, et dont les constantes publiées (1, 2) étaient en accord acceptable avec celles de nos cristaux.

L'expérience a montré que cette dernière hypothèse était exacte, et

que, d'une manière générale, les cétones α-α'-diacétyléniques peuvent engendrer, sous l'action de l'ammoniac et des amines primaires, de nombreuses γ-pyridones.

Quelques-unes de celles-ci étaient déjà connues : la lutidone (3), la N-phényl lutidone (1, 2), la α-α'-diphényl N-méthyl pyridone (4) par exemple; nous en avons préparé plusieurs autres, mais l'étude précise de la réaction qui les engendre a permis de saisir des intermédiaires et d'obtenir dans certains cas des isomères de ces pyridones, qui en diffèrent profondément au point de vue chimique.

Nous avons, en outre, mis au point une nouvelle synthèse des pyrones utilisant les intermédiaires signalés.

Tels sont les résultats généraux dont l'exposé fera l'objet du présent mémoire. Dans la partie théorique ils seront énumérés en suivant à peu près l'ordre chronologique des expériences; le lecteur pourra ainsi suivre le développement des idées qui nous ont guidée vers la solution du problème; mais, dans la partie expérimentale, nous adopterons l'ordre logique mieux adapté à la recherche systématique d'un renseignement.

PARTIE THÉORIQUE

La préparation des cétones α-α'-diacétyléniques symétriques :

$$R - C \equiv C - CO - C \equiv C - R$$

était en principe connue depuis les travaux de Jositch et Lebedew sur la condensation du formiate d'éthyle et des magnésiens acétyléniques (5), et les travaux de Liang (6) sur l'oxydation des carbinols résultant de cette condensation.

Nous exposerons dans la partie expérimentale le détail de ces opérations dont les résultats se sont révélés légèrement différents de ceux publiés par le second auteur, en particulier en ce qui concerne les rendements.

Nous avons borné nos expériences à deux cas : $R = CH_3$ et $R = C_6H_5$ et nous avons vérifié que les produits obtenus présentent bien le caractère cétonique.

Cette fonction étant très active, nous avons pensé la soumettre à l'action des amines, et cette idée fut fertile en résultats.

Le premier de ceux-ci est relatif à l'action de l'aniline sur la dipropynyl cétone, dont il est fait mention dans l'introduction.

Le composé obtenu, magnifiquement cristallisé, répond à la formule brute : $C_{13}H_{15}O_2N$ lorsqu'il est cristallisé dans l'eau, et $C_{13}H_{13}ON$ lorsqu'il est d'abord desséché puis recristallisé dans le benzène. Il fond à 198°, soit 203° corrigé.

Le fait qu'un composé si pauvre en oxygène et en azote soit extrêmement soluble dans l'eau chaude et même encore très soluble dans

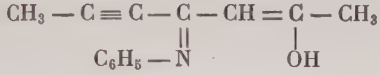
l'eau froide, laissait le champ libre à un petit nombre d'hypothèses structurales. En effet, seule une structure sel interne pouvait expliquer cette propriété physique.

La production d'une imine semblait peu probable, pour les deux raisons suivantes :

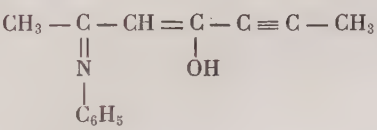
1° il ne se forme pas d'eau dans la réaction, la présence d'eau et d'aniline provoquerait en effet l'apparition d'une rosée trouble sur les parois du récipient où elle s'opère;

2° une imine aussi riche en carbone aurait peu de chances d'être soluble dans l'eau.

Nous avons alors pensé qu'il s'agissait peut-être d'une imine dont la triple liaison se serait hydratée, la fonction énol salifiant la fonction imine :



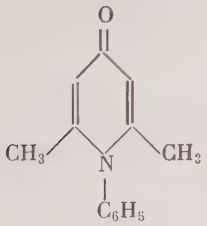
Nous avons également envisagé l'addition en 1-4 de l'aniline sur le système conjugué : $-C\equiv C-C=O$, suivie d'une prototropie :



Là aussi la fonction énol salifierait la fonction imine.

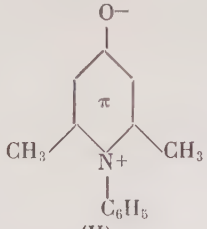
Mais d'une part il paraissait douteux que l'acidité d'un énol soit suffisante pour salifier une base aussi faible, d'autre part la dissymétrie des formules proposées est en très mauvais accord avec un point de fusion élevé.

C'est pourquoi, cherchant une formule aussi symétrique que possible nous avons pensé à une γ-pyridone, ici la phényl lutidone :



(I)

ou



(II)

en admettant d'ailleurs pour ce corps la structure ionique (II), seule compatible avec le fait que le corps est incolore.

Or la phényl lutidone était connue (1, 2) et décrite comme un corps très soluble dans l'eau et fondant à 196°-197°. Le léger écart

des points de fusion pouvait s'expliquer par une plus grande pureté du produit que nous avions obtenu, et la technique classique nous eût imposé de reprendre le travail de Conrad et Guthzeit ou de Perkin et d'identifier leur produit avec le nôtre par la méthode du point de fusion des mélanges.

Mais cette technique nous aurait entraînée dans un travail très long et, somme toute, peu rénumérateur. Nous avons donc procédé autrement.

Un certain nombre d'autres γ-pyridones symétriques étaient connues. Si notre hypothèse était exacte, nous devions pouvoir les reproduire soit en changeant le radical R, soit en modifiant la nature de l'amine primaire. En particulier l'ammoniac devait conduire à la lutidone, la méthylamine à la N-méthyl lutidone, d'autre part la méthylamine et la bisphénéthynyl cétone devaient engendrer la N-méthyl α-α'-diphényl pyridone, toutes trois décrites (1, 2, 3, 4).

Ce sont ces réactions que nous nous sommes d'abord proposé de vérifier.

En premier lieu nous avons opposé l'ammoniac à la dipropynyl cétone.

Nous avons constaté à froid une addition immédiate, mais le corps formé n'est pas la lutidone, c'est un solide assez fusible se transformant en lutidone par chauffage en tube scellé en milieu aqueux à 150°, ou de façon presque explosive, à sec vers 200°.

La méthylamine a conduit à des résultats tout à fait parallèles. Le fait que les points de fusion de nos trois produits coïncident exactement avec ceux des lutidones décrites laisse cette fois peu de doute sur leur identité.

Nous avons entrepris alors l'étude de la condensation de la bisphénéthynyl cétone avec l'ammoniac et diverses amines.

Nos premières expériences ont porté sur l'aniline.

Lorsqu'on mélange à froid des solutions alcooliques d'aniline et de cétone, il se produit un échauffement modéré ; le mélange jaunit fortement et, après refroidissement, laisse déposer des cristaux jaunes répondant à la formule : $C_{23}H_{17}ON$ et fondant à 143° au bloc Maquenne.

Il ne s'agit pas d'une pyridone, en effet les cristaux sont insolubles à froid dans l'acide chlorhydrique, et le fait qu'ils sont colorés écarte la présence de cycles purement aromatiques ou pyridoniques.

D'autre part l'ammoniac, la méthylamine, et un grand nombre d'amines primaires agissent comme l'aniline, les différences se manifestant surtout par la plus ou moins grande vivacité de la réaction ; parfois il est nécessaire de la déclencher par un léger chauffage.

Dans tous les cas le produit d'addition est jaune, mais la nuance évolue du jaune très clair dans le cas de l'éthylamine, au jaune foncé dans le cas des naphtylamines.

Il semble donc que le radical lié à l'azote joue un rôle dans la coloration du produit d'addition, ce qui incite à supposer une position conjuguée entre une double liaison et le radical considéré.

Nous avons cherché à voir si les amines secondaires et tertiaires donneraient elles aussi des produits d'addition.

Ni la triméthylamine, ni la diméthylaniline n'agissent sur la cétone, pas plus que la diphénylamine au-dessous de 80°. Par contre la monométhylaniline, la pipéridine se condensent énergiquement et, de leur union, résulte un corps jaune physiquement très comparable à ceux engendrés par la condensation des amines primaires.

Les amines non tertiaires agissent d'autant plus vivement qu'elles sont plus basiques, c'est pourquoi la diphénylamine n'agit pas.

Mais les deux catégories de corps présentent des différences fondamentales. Tandis que les dérivés d'amines secondaires peuvent être chauffés bien au-dessus de leur point de fusion et jusque vers 200° sans modification, dans les mêmes conditions, les dérivés d'amines primaires sont complètement transformés.

Par exemple, chauffés en solution dans l'alcool à 95 o/o, à l'autoclave vers 150° pendant 1 heure, il ne s'en retrouve plus trace au refroidissement. Il cristallise dans ces conditions des corps incolores, obtenus avec de mauvais rendements, très solubles à chaud dans l'alcool même aqueux, et dont l'un a pu être identifié avec une pyridone connue. Il se fait accessoirement une résine rouge insoluble dans l'alcool aqueux.

Dans le cas du dérivé de l'aniline, nous avons observé, lors de la prise d'un point de fusion, un phénomène inattendu : entièrement solides à 143°, les cristaux jaunes fondent nettement à cette température ; en quelques minutes, le liquide jaune résultant de leur fusion rougit fortement, puis il recristallise intégralement pour ne refondre qu'entre 180° et 200°. Il se produit alors des décompositions.

A ce moment nous avons émis l'hypothèse que les corps jaunes, obtenus avec la dicétone aromatique, correspondaient aux intermédiaires rencontrés dans la synthèse des pyridones dérivées des cétones aliphatiques.

Reprenant l'isomérisation thermique dans des conditions plus douces, nous avons pu cette fois isoler deux sortes de cristaux : les uns incolores (la N-α-α′-triphénylpyridone), les autres rouge orangé.

Les cristaux rouges fondent instantanément à 198°, mais se décomposent presque immédiatement ensuite. Par chauffage lent, ils se transforment dès 180° et fondent mal de 180° à 190°. Cette expérience plus précise nous permet de comprendre les phénomènes observés après la fusion du corps jaune.

Corps orangés et pyridones sont isomères; il n'a pas été possible de passer de l'un à l'autre ou réciproquement par un chauffage très

prolongé : la pyridone demeure inaltérée, le corps rouge orangé se résinifie sans engendrer même une trace de pyridone.

Deux problèmes structuraux se posaient donc : la constitution des corps jaunes, la constitution des corps rouges.

M. Dupont avait déjà montré que les dicétones γ-acétyléniques (7) : $R-CO-C\equiv C-CO-R$ additionnent les amines non tertiaires $NH(R')_2$ engendrant des solides fortement colorés, et auxquels il attribue la formule : $R-CO-C(N(R')_2)=CH-CO-R$.

D'autre part les cétones monoacétyléniques (8, 9, 10) conduisent avec les amines non tertiaires à des composés d'addition jaunes de constitution comparable.

Nous avons donc reproduit la phénylphénéthynyl cétone :

$$C_6H_5-C\equiv C-CO-C_6H_5$$

et son produit d'addition avec l'aniline.

C'est un solide jaune fondant à 103° et qui se montre physiquement très proche des corps jaunes dont nous venons de parler. Son chauffage prolongé en solution xylénique n'amène aucune isomérisation.

Il semblait d'après cela que l'action d'une amine non tertiaire sur une cétone diacétylénique n'intéressait qu'une triple liaison.

Mais si nos corps jaunes ont la constitution :

$$R-C(N(R)(R'))=CH-CO-C\equiv C-R \qquad (I)$$

on comprend mal qu'ils n'additionnent pas une seconde molécule d'amine puisqu'ils demeurent cétones α-acétyléniques, or l'expérience ne nous a pas permis de réaliser cette seconde addition, même à une température supérieure de 100° à celle où se fait la première et après un temps de contact 20 fois plus long.

C'est pourquoi nous avons pensé que les composés d'addition ont plutôt une structure énolique ; leur formation est vraisemblablement due à une addition en 1-4 sur le système conjugué $-C\equiv C-C(=O)-$, le produit primaire serait donc :

$$R-C(N(R')(R'))=C=C(OH)-C\equiv C-R \qquad (II)$$

Mais si l'amine condensée n'est pas secondaire, il pourrait y avoir stabilisation par prototropie :

$$R-\underset{\underset{R'-NH}{|}}{C}=C=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-R \rightarrow R-\underset{\underset{R'-N}{||}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-R$$

(III) (IV)

Aucune de ces trois dernières formules n'est cétonique, et, de fait, nous n'avons pu préparer, à partir des corps jaunes, aucun dérivé caractéristique de la fonction cétone.

D'autre part, si tous les dérivés d'addition sont jaunes, ceux des amines secondaires et ceux des amines aliphatiques primaires sont relativement peu colorés, tandis que ceux des amines primaires aromatiques possèdent des teintes régulièrement échelonnées du jaune vif au jaune légèrement orangé. Cette propriété s'explique bien en considérant la formule (II) comme correcte dans le cas des amines secondaires et la formule (IV) comme représentant les dérivés des amines primaires. Dans le cas des amines primaires aromatiques, l'approfondissement de la couleur résulterait de la conjugaison de la double liaison C = N et du noyau aromatique, alors qu'avec les formules (I) et (III) tous les dérivés devraient avoir approximativement la même couleur.

La formule (IV) est l'une de celles que nous avions envisagées tout d'abord pour ce que nous avons montré ultérieurement être la pyridone ; or les corps jaunes n'ont pas le caractère sel interne, ils ne sont pas plus solubles dans l'acide chlorhydrique froid ou la potasse étendue que dans l'eau pure ; il est vrai que les énols sont des acides faibles et les imines des bases faibles ; si l'on peut envisager entre l'oxygène et l'azote une chélation, il est difficile de l'assimiler à une électrovalence.

Une oxydation permanganique ne permet évidemment pas de discriminer entre les diverses formules plausibles qui ne se différencient que par la place d'un atome d'hydrogène. Elle peut seulement confirmer ou infirmer l'infrastructure. Les résultats de cette oxydation sont très nets, on isole facilement dans le cas du dérivé de l'aniline et de la bisphénéthynyl cétone, de l'acide benzoïque, du benzanilide, tandis que la partie soluble dans l'eau des produits d'oxydation, renferme un acide réduisant le nitrate d'argent ammoniacal. Si cet acide est l'acide mésoxalique : $COOH-C(OH)_2-COOH$, l'infrastructure se trouve démontrée :

$$C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5-N}{||}}{C}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{+6O+2H_2O} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=N-C_6H_5$$

$$+CO_2H-C(OH)_2-CO_2H+C_6H_5-CO_2H$$

M. André avait signalé (8) qu'à chaud les produits d'addition des amines et des cétones α-acétyléniques sont hydrolysés en γ-dicétones :

$$R-C(=CH-CO-R')(-NR''_2)+ClH+HOH \rightarrow NR''_2H_2^+,Cl^- + R-CO-CH_2-CO-R$$

Il est facile de voir qu'une telle réaction ne permet pas de discriminer entre les structures I, II ou IV.

En effet, avec la formule I on peut envisager une addition en 1-4 de HCl sur le système conjugué, et le composé d'addition :

$$R-\underset{\underset{HNR''}{|}}{CCl}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R'$$

s'hydrolyse facilement (Cl et NHR″ sur le même carbone) ; il en résulte un cétonate d'amine instable :

$$R-\underset{\underset{NHR''}{|}}{COH}-CH=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R'$$

qui se décompose en amine et dicétone.

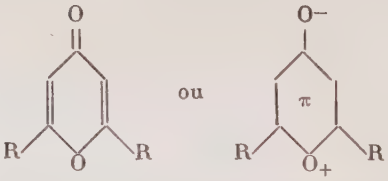
Avec la formule II ou III, on envisage le même dérivé d'addition.

Avec la formule IV, on a un cas particulier d'hydrolyse d'imine, qui fait d'ailleurs probablement encore appel au même intermédiaire.

Dans notre cas, la dicétone-γ est encore α-acétylénique :

$$R-CO-CH_2-CO-C\equiv C-R.$$

Or on a montré que de telles cétones se cyclisent spontanément en γ-pyrones (11) :



Nous devions donc penser que l'hydrolyse chlorhydrique de nos dérivés jaunes conduirait à des γ-pyrones.

L'expérience a montré que cette hydrolyse, assez lente à cause de la grande insolubilité dans l'eau des dérivés en question, conduit bien, mais avec de faibles rendements, à une γ-pyrone souillée de son chlorhydrate et de résines.

Plus lente encore, l'hydrolyse par l'acide sulfurique à 10 o/o permet la transformation presque quantitative en pyrone, tandis que la solution aqueuse présente les réactions analytiques du sulfate de l'amine qui avait engendré le corps jaune ; le résultat est exactement le même que cette amine soit : l'ammoniac, une amine primaire, ou une amine secondaire aliphatique ou aromatique.

Par contre, nous n'avons eu aucune difficulté à hydrolyser, en milieu sulfurique dilué, les dérivés d'addition :

$$CH_3 - C(=NR) - CH = C(-OH) - C \equiv C - CH_3$$

en diméthylpyrone ; la solubilité de ces dérivés dans l'eau rendant l'opération rapide et quantitative.

En possession de ces résultats, nous avons cherché à réaliser l'hydratation directe d'une cétone diacétylénique en pyrone.

L'ébullition avec l'acide sulfurique dilué n'a pas donné de résultat ; mais la bisphénéthynyl cétone, chauffée quelque temps avec une solution sulfurique diluée de sulfate mercurique, s'unit à ce dernier, donnant naissance à un précipité mercurique jaune très difficile à hydrolyser.

Dissous dans l'acide sulfurique à 50 o/o, il se transforme, à l'ébullition, de façon fort complexe ; toutefois il nous a été possible d'isoler de petites quantités de diphényl-2-6 γ-pyrone des produits de la réaction.

Il s'ensuit que l'hydratation des cétones diacétyléniques est possible, soit par l'intermédiaire d'un dérivé mercurique, soit par l'intermédiaire du produit d'addition d'une amine non tertiaire.

Le second procédé est incomparablement le meilleur et constitue une synthèse nouvelle des γ-pyrones (*).

Pour la constitution du corps rouge nous disposions de beaucoup moins de données.

Nous appuyant sur le fait que les produits de condensation de la dipropynyl cétone ne donnent rien de semblable, nous avons songé à l'intervention des noyaux benzéniques. Mais jusqu'ici nous n'avions obtenu ce corps que dans l'action de l'aniline. Nous pouvions donc penser que la présence d'un noyau sur l'azote était nécessaire.

De fait, ayant condensé avec la bisphénéthynyl cétone, la *p*-toluidine, l'*o*-toluidine, l'α-naphtylamine, la β-naphtylamine, nous avions retrouvé des résultats tout à fait parallèles à ceux rencontrés dans le cas de l'aniline.

Nous pouvions, il est vrai, penser que l'hydrogène en ortho, dans le noyau lié à l'azote, jouait un rôle. Des résultats encore du même ordre dans l'emploi de la mésidine sont venus ruiner cette hypothèse.

Si donc nous attribuons au noyau benzénique de la cétone la formation des corps rouges, ceux-ci doivent prendre naissance également dans l'isomérisation des corps jaunes dérivés de l'ammoniac et des amines primaires aliphatiques.

(*) Depuis que ce mémoire est à l'impression, nous avons pu hydrater directement la dipropynyl cétone en α α'-diméthylpyrone avec un rendement quantitatif (21).

Longtemps nos recherches dans cette voie sont restées négatives. A l'isomérisation, les corps jaunes dérivés de ces amines rougissent fortement, mais il se produit une résinification et nous n'avons d'abord pu extraire que les pyridones des produits d'isomérisation. Ce n'est qu'en variant les conditions expérimentales que nous sommes parvenue à isoler dans le cas de la méthylamine de magnifiques cristaux rouge grenat rappelant par leurs propriétés ceux dérivés de l'aniline.

Il semblait donc démontré que la formation des corps rouges était uniquement imputable aux noyaux benzéniques de la cétone. Mais ces résultats étaient d'un maigre secours pour établir la constitution des corps rouges.

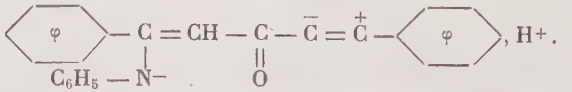
La couleur rouge orangé est évidemment un indice de doubles liaisons conjuguées concentrées dans une partie de la molécule et de préférence croisées. Il est facile de voir que de nombreuses formules déduites de celle du corps jaune par déplacement d'atomes ou par cyclisation répondent à ces conditions.

Toutes recherches désordonnées n'avaient aucune chance de nous conduire au résultat.

C'est alors que nous avons fait appel à un principe un peu gratuit, le principe de simplicité. Nous avons donc admis qu'une même forme activée devait présider à la transformation du corps jaune en corps rouge et à la transformation du corps jaune en pyridone.

Extrapolant les idées de M. Prévost sur l'intervention des formes profondément ionisées lors des transpositions — hypothèse en bon accord sinon dans les termes, du moins dans le fond, avec les idées actuelles de la théorie de la mésomérie — nous nous sommes proposé de rechercher la forme le plus profondément ionisée de passage du corps jaune à la pyridone.

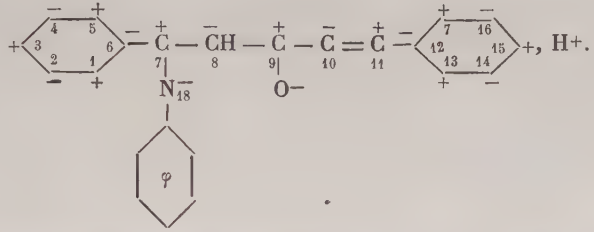
Ce passage fait évidemment intervenir l'ionisation de l'hydrogène lié à l'azote ou à l'oxygène suivant la formule adoptée, et l'ionisation de la triple liaison. Ces ionisations se font avec une polarité bien déterminée. Si nous supposons l'hydrogène lié à l'azote (formule qui permet d'expliquer la réaction le plus simplement possible par les théories classiques), nous sommes conduite au schéma :



Or dans l'ion négatif tous les pôles sont réunis par des systèmes de doubles liaisons conjuguées, et exercent des polarités concordantes sur les doubles liaisons. Nous admettrons avec M. Prévost que les doubles liaisons agissant comme résonateurs vont s'ioniser, et cela d'autant plus facilement que l'atome d'oxygène est alors sollicité de prendre une charge négative, ainsi que les carbones d'attache des deux noyaux benzéniques de la cétone. En d'autres termes,

toutes les polarités de la molécule sont concordantes, si on excepte celles du noyau lié à l'azote qui d'ailleurs n'intervient pas dans la réaction.

Il s'ensuit que l'ion multipolaire présidant au réarrangement doit être :



D'ailleurs si nous supposons que dans le corps jaune le proton est sur l'oxygène (formule (IV) à laquelle nous avons accordé notre préférence) la forme ionisée est rigoureusement identique (synionie).

La formation de la pyridone correspond à la neutralisation des pôles 11 et 18, et à la fixation du proton sur le pôle 10.

Il se produit par neutralisalion des pôles non intéressés :

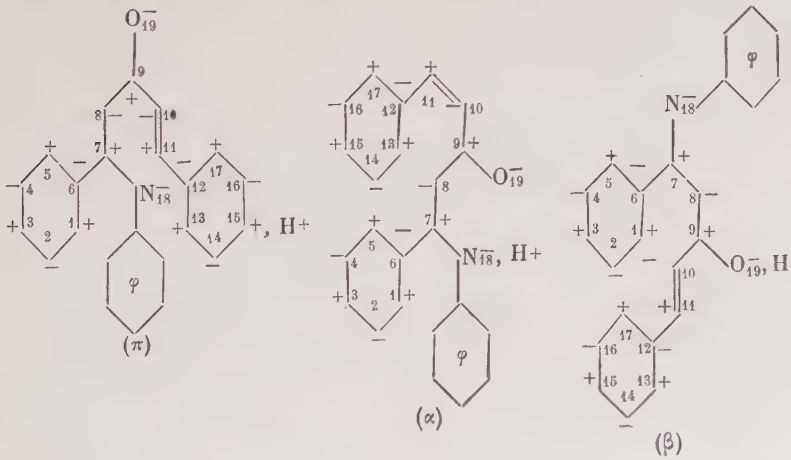
1° la régénération des deux noyaux benzéniques,

2° la génération d'un noyau pyridonique.

Mais si nous admettons l'hypothèse formulée par M. Prévost (12) la condition de l'apparition de formes hautement ionisées, c'est l'existence d'une haute résonance. Or on admet qu'une haute mésomérie est favorisée par la planéité de l'édifice.

Il faut donc que notre ion multipolaire soit plan, et nous allons examiner les divers ions plans compatibles avec les lois de la stéréochimie.

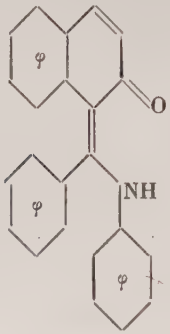
Le premier est l'ion π, c'est lui qui engendre la pyridone.



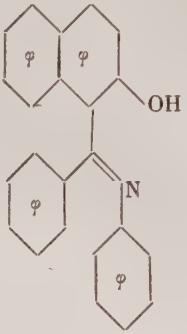
Mais on peut en entrevoir d'autres ; ils différeront de l'ion π soit par des rotations conformes au principe de la liaison mobile, soit par isomérie cis-trans éthylénique. Il y en a plusieurs, mais pour la question qui nous intéresse, ils sont équivalents à l'un des deux ions α ou β.

La désactivation la plus normale de l'ion α est réalisée par la neutralisation des pôles 8 et 13, le proton se fixera alors sur les pôles 18 ou 19. Il en résulte :

soit (A)

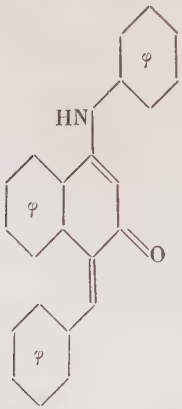


soit (A')

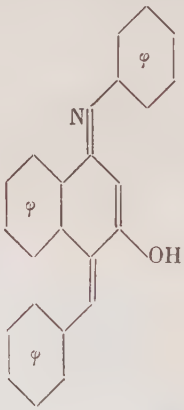


La désactivation la plus normale de l'ion β sera réalisée par la saturation réciproque des charges des carbones C_{10} et C_1. Ce qui conduit aux édifices suivants : B et B', après fixation du proton sur l'oxygène ou sur l'azote, tandis qu'un hydrogène migre du carbone 1 sur le carbone 11 :

(B)



(B')



La forme B est *o*-naphtoquinonique ainsi que la forme A, tandis que la forme B' est *p*-naphtoquinonique. Les quatre formes A, A', B, B' (A et A', B et B' sont d'ailleurs probablement respectivement desmotropes) expliquent la coloration.

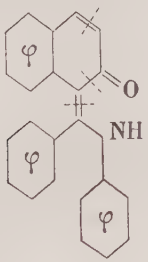
Les renseignements que nous possédons sur les ortho et paraquinones ne nous permettent pas de discriminer à coup sûr, par leurs spectres d'absorption, entre les quatre formes A, A′, B et B′, notons cependant que les composés *p*-naphtoquinoniques sont en général jaunes tandis que les formes ortho sont jaune orangé, couleur de la solution de nos corps « rouges », mais nous sommes assez mal renseignée sur la couleur des formes desmotropes.

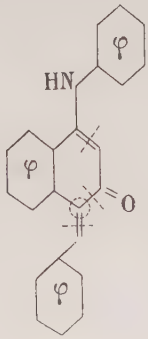
D'ailleurs c'est l'infrastructure qui nous importe plus que la place d'un hydrogène probablement mobile, et il s'agit de choisir entre les formes A ou A′ d'une part et les formes B ou B′ d'autre part.

Nous nous sommes adressée à l'oxydation permanganique. Celle-ci, menée à fond, a permis de caractériser : le benzanilide, l'acide benzoïque et l'acide orthophtalique.

Ces résultats sont en accord parfait avec les formules A ou A′; l'origine de l'acide benzoïque s'explique soit à partir du benzanilide, soit à partir de l'acide phtalique.

Mais avec la constitution B ou B′, on pourrait à la rigueur envisager les mêmes produits d'oxydation : l'acide phtalique proviendrait de l'hydrolyse du phtalanilide, le benzanilide de sa décarboxylation, et l'acide benzoïque de la rupture de la liaison carboquinonique :





Une oxydation plus ménagée nous a donné abondamment le benzanilide, ce qui s'accorde évidemment mieux avec les formules A ou A′. Mais nous n'avons pu isoler l'*o*-naphtoquinone, ce qui n'a rien d'extraordinaire vu la fragilité de ce corps.

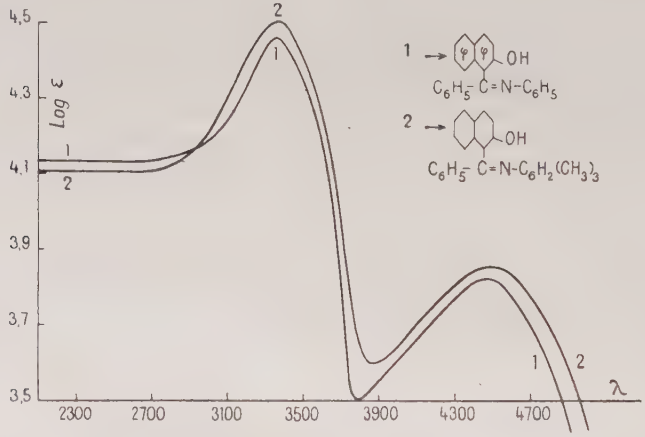
Donc en ne considérant que ces critères purement chimiques, la formule A (ou A′) serait la plus probable pour le composé de l'aniline. Nous avons admis provisoirement que les corps « rouges » dérivant des produits de condensation des autres amines primaires avaient aussi la constitution A ou A′.

Le corps « rouge » est peu basique, toutefois, très peu soluble dans l'alcool à 80 o/o, il s'y dissout bien plus abondamment en présence

de 2 o/o d'acide chlorhydrique. Il n'est pas non plus acide car il se montre insoluble dans la potasse diluée; il est d'ailleurs profondément transformé par l'alcool chlorhydrique et par la potasse alcoolique vers 78°. Il n'a pu être extrait du produit de ces actions autre chose que des matières colorées amorphes, résultats d'une haute polymérisation.

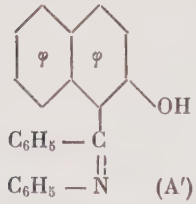
Si, à l'état solide les divers corps « rouges » que nous avons préparés ont des teintes nettement différentes, leurs solutions alcooliques ou chloroformiques diluées présentent des spectres d'absorption presque identiques.

Ces spectres présentent deux maxima dans le bleu et le proche ultra-violet :

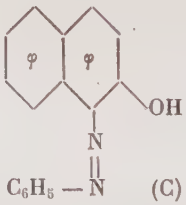


et se montrent assez voisins du spectre des azoïques, mais décalés vers les courtes longueurs d'ondes par rapport à ceux-ci (13).

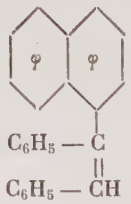
Si nous considérons que la formule A′ en fait des intermédiaires entre les azoïques dérivés du β-naphtol (C) et les carbures stylbéniques (D) :



(A′)



(C)



(D)

et que le remplacement de C par N a pour effet constant d'approfondir la couleur, nous trouvons là un argument pour la formule A′.

Mais pour conclure, il eût fallu connaître les spectres d'absorption

de molécules plus proches de la structure hypothétique A′ ; nous pouvons tout au moins prétendre que rien, dans l'allure du spectre, ne vient s'opposer à ce que cette constitution soit exacte.

On sait d'ailleurs que les orangés de β-naphtol sont insolubles dans la potasse diluée ; la non-acidité de nos corps « rouges » n'est donc pas non plus un argument contre l'existence d'une fonction phénolique.

Par contre si nous n'avons pu trouver des spectres de dérivés *o*-quinoniques de constitution suffisamment voisine de A (p. 12) les spectres des composés *o*-quinoniques publiés diffèrent notablement des spectres de notre corps « rouge ».

Mais il est fort possible que les solutions de ces composés renferment les deux formes en équilibre, et même que les formes solides des différents homologues ne correspondent pas toutes à la même structure.

Les uns seraient peut-être de constitution A, les autres de constitution A′ ; de fait à l'état solide le dérivé de la mésidine est nettement moins coloré que le dérivé de l'aniline, tandis que son spectre en solution est presque rigoureusement le même.

Nous avons donc établi, avec une quasi-certitude la constitution des dérivés incolores qui sont des pyridones et celle des corps jaunes qui sont des produits d'addition sur le système conjugué — CO — C ≡ C —, probablement modifiés par prototropie dans le cas des amines primaires, et nous avons proposé pour les corps « rouges » des formules plausibles.

Pour établir l'unicité des processus de condensation, il fallait montrer que l'aniline donne avec la dipropynyl cétone un produit d'addition intermédiaire, correspondant aux corps jaunes de la série aromatique et aux corps facilement fusibles obtenus par condensation de l'ammoniac ou de la monométhylamine avec la dipropynyl cétone, et qui s'isomérisent ultérieurement en pyridones.

Or cet intermédiaire existe bien, comme il sera démontré dans la partie expérimentale, mais, contrairement à tous ses homologues, il a jusqu'ici refusé de cristalliser.

Nous avons pensé être plus heureuse dans la condensation d'une diamine aromatique, la paraphénylène diamine, qui devait conduire à une molécule lourde et symétrique, donc vraisemblablement cristallisable.

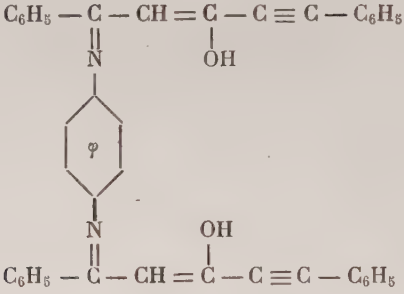
On obtient bien cette fois des cristaux jaunes fondant au-dessus de 200° mais s'isomérisant immédiatement avec recristallisation.

Le produit d'isomérisation, légèrement soluble dans l'eau chaude, a tous les caractères d'une pyridone et il semble établi que le processus initial de la condensation de l'ammoniac, des amines primaires et secondaires sur les cétones diacétyléniques est rigoureusement le

même. Seules, les transformations que subissent ultérieurement ces composés d'addition peuvent différer.

Cette dernière expérience nous a incitée à étudier la condensation de la bisphénéthynyl cétone et de la paraphénylène diamine.

Il se forme très facilement des cristaux jaunes, fondant instantanément à 215°, et dont l'analyse prouve qu'ils résultent de l'addition d'une molécule de diamine à deux molécules de cétone, leur structure doit être :



(JJ)

que nous représenterons par JJ.

Chacune des fonctions, d'après ce que nous avons vu, est susceptible de s'isomériser de deux façons, soit en structure A′, soit en pyridone P. On peut donc prévoir *a priori* 5 composés d'isomérisation que nous désignerons par : A′J, PJ, A′A′, A′P, PP, sans qu'il soit nécessaire d'en expliciter les formules.

Or, après 2 heures d'ébullition en solution xylénique, nous n'avons plus retrouvé de corps JJ ; du mélange complexe résultant, nous avons pu extraire abondamment une substance fondant à 280°, en moins grande quantité une substance fondant à 315° et des traces d'une substance incolore, cristallisant en aiguilles feutrées, mais ne fondant que vers 400° avec décomposition.

La substance fondant à 280° est jaune foncé, celle fondant à 315° est rouge orangé ; toutes deux sont isomères du produit de départ JJ. La troisième substance, trop peu abondante, n'a pu être analysée.

Aucune des deux premières ne subit de transformation par ébullition prolongée en solution xylénique ; il y a seulement une légère résinification.

Il s'ensuit que les deux composés définis extraits ont subi jusqu'au bout les transformations possibles et qu'aucun d'eux ne correspond à une structure JP ou JA′.

Ils ne peuvent être que A′A′ et A′P.

La couleur des cristaux tendrait à faire attribuer la formule A′P au corps fondant à 280° et la forme A′A′ au corps fondant à 315°.

Mais, si nous comparons les points de fusion et les solubilités dans les divers solvants à ceux de tous les composés A′ et P étudiés, c'est la conclusion inverse qui s'impose.

Nous avons dissous dans le même volume de chloroforme des poids égaux de cristaux fondant à 280° et de cristaux fondant à 315° ; la première solution est nettement plus colorée que la seconde, mais diluée à moitié, elle présente exactement la même couleur et la même intensité de coloration.

Il en résulte que le corps fondant à 280° a la structure A′A′ et celui fondant à 315° la structure A′P.

Le corps A′A′ est environ 5 fois plus abondant que le corps A′P ; si nous admettons que l'isomérisation des deux fonctions JJ se fait de façon indépendante, la dipyridone PP serait 25 fois moins abondante que le corps A′A′ ; étant partie de 3 g. de corps JJ, nous ne pouvions espérer que 0,1 g. de bipyridone PP.

C'est l'ordre de grandeur du rendement en aiguilles incolores et peu fusibles qui constituent vraisemblablement la bipyridone.

Nous avons donc trouvé une synthèse très générale des pyridones disubstituées en α-α′ de l'azote ; nous avons établi le processus exact de leur formation et rencontré des substances appartenant à une série à peu près inconnue sur l'identité desquelles subsiste cependant un léger doute. Chemin faisant, nous avons réalisé une nouvelle synthèse des pyrones dont le rendement est excellent, et dont l'intérêt n'est diminué que par les difficultés d'obtention des matières premières.

Enfin, et ces conclusions seront développées dans la partie expérimentale, la dipropynyl cétone constitue sinon le réactif le plus sensible de la fonction amine primaire, du moins celui qui permet d'identifier le plus facilement une de ces amines grâce au point de fusion de la lutidone qu'elle engendre quantitativement ; de même la bisphénéthynyl cétone est un réactif assez général des amines non tertiaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES CÉTONES DIACÉTYLÉNIQUES

Préparation de la dipropynyl cétone

Heptadiyne-2-5 one-4 : C_7H_6O.

$$CH_3 - C \equiv C - CO - C \equiv C - CH_3.$$

Nous avons effectué la suite d'opérations suivante :

$$CH_3 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH = CH_2$$
$$\rightarrow CH_3 - CHBr - CH_2Br \rightarrow CH_3 - C \equiv CH$$
$$CH_3 - C \equiv CH + C_2H_5MgBr \rightarrow C_2H_6 + CH_3 - C \equiv C - MgBr$$
$$2CH_3 - C \equiv C - MgBr + HCOOC_2H_5$$
$$\rightarrow CH_3 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - CH_3$$
$$+ O \rightarrow CH_3 - C \equiv C - CO - C \equiv C - CH_3 + H_2O.$$

a) *Préparation du bromure de propylène.* $CH_3 - CHBr - CH_2Br$. — L'alcool isopropylique commercial est envoyé goutte à goutte dans un four chauffé vers 350° et renfermant de l'alumine précipitée.

Les gaz sortant du four sont condensés en partie par un réfrigérant puis séchés sur chlorure de calcium qui absorbe en même temps l'alcool isopropylique non déshydraté ; ils arrivent enfin dans un flacon contenant du brome et refroidi extérieurement par un courant d'eau. Après décoloration de celui-ci, le bromure de propylène brut est employé tel quel à la préparation du propyne.

b) *Préparation du propyne.* $CH_3 - C \equiv CH$. — On laisse tomber aussi rapidement que le permet l'efficacité du réfrigérant le bromure de propylène dans un grand excès de potasse alcoolique, suffisamment concentrée pour ne plus abandonner d'alcool à 120°, et maintenue à l'ébullition.

Les gaz sont recueillis en haut du réfrigérant et envoyés dans un gazomètre à eau. Le rendement n'est bon que si on opère sur des quantités relativement restreintes. En pratique on obtient 25 litres de

gaz à partir de 350 g. de bromure de propylène brut, soit un rendement voisin de 60 o/o.

c) *Préparation du magnésien.* — On prépare d'abord le bromure d'éthylmagnésium à partir d'un atome/gramme de magnésium et d'un léger excès de bromure d'éthyle. Le magnésien terminé, on le refroidit à — 20° et on y fait arriver lentement le propyne provenant du gazomètre préalablement desséché par passage sur une colonne à chlorure de calcium.

Le gaz s'absorbe très difficilement. Lorsque la solution magnésienne semble saturée on coupe la communication avec le gazomètre et on laisse réchauffer progressivement. Il se dégage bientôt de l'éthane, entraînant un peu de propyne qui n'a pas encore réagi.

Les gaz dégagés sont envoyés dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal qui permet de récupérer le propyne en vue d'une autre utilisation.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on porte lentement le magnésien à l'ébullition pour en chasser les gaz dissous. On refroidit alors de nouveau à — 20° et on recommence les opérations jusqu'à épuisement de la réserve de propyne.

On constate que 4 litres environ de propyne n'ont pas pris part à la réaction. En admettant pour la formation du magnésien du bromure d'éthyle un rendement voisin de 85 o/o, on voit que la transformation en magnésien acétylénique est totale.

On laisse ensuite tomber en agitant et en refroidissant modérément 0,425 mol /g. de formiate d'éthyle dans le magnésien acétylénique. Après quelques heures de repos le produit de la réaction est versé sur un mélange formé de 400 g. de glace pilée et de 150 g. de chlorure d'ammonium, quantité suffisante pour dissoudre la magnésie provenant de l'hydrolyse.

La phase aqueuse et la phase éthérée sont presque rigoureusement incolores. La couche éthérée, séchée sur carbonate de potassium anhydre est distillée de façon à chasser la majeure partie de l'éther.

Le résidu est abandonné à l'évaporation. L'alcool cherché cristallise, et l'on constate, si l'opération a été bien conduite, une prise en masse presque totale.

Le magma cristallin est exprimé aussi complètement que possible. Presque incolore, il est constitué de longues aiguilles fondant à 105° au lieu de 107° pour le corps pur. L'alcool :

$$CH_3 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - CH_3$$

ainsi obtenu avec un rendement de 90 o/o du formiate est assez pur pour la suite des opérations.

Si la préparation n'a pas été bien conduite, les cristaux sont baignés d'un liquide sirupeux formé principalement de diéthyl carbinol :

$$C_2H_5 - CHOH - C_2H_5.$$

et d'éthylpropynyl carbinol : $C_2H_5 - CHOH - C \equiv C - CH_3$, engendrés par le bromure d'éthylmagnésium qui n'avait pas subi la double décomposition. Le plus simple est alors de séparer les trois alcools par distillation fractionnée sous vide. La troisième fraction cristallise intégralement par refroidissement (Eb : 100°/15 mm.).

d) *Oxydation de l'alcool secondaire.*

$$CH_3 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - CH_3 \xrightarrow{O} CH_3 - C \equiv C - CO - C \equiv C - CH_3 + H_2O.$$

1 mol./g. de dipropynyl carbinol est dissoute dans 300 cm³ d'acide acétique glacial ; d'autre part 68 g. d'anhydride chromique sont dissous dans le minimum d'eau et cette solution est additionnée de 100 cm³ d'acide acétique.

On laisse tomber lentement la deuxième solution dans la première en agitant et en réglant le débit pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 50°. L'addition terminée on ajoute 500 cm³ d'éther puis on jette dans une grande quantité d'eau. La décantation opérée, ce qui est parfois long, la phase aqueuse est éliminée ; la couche éthérée est lavée plusieurs fois, d'abord à l'eau puis à la soude diluée, afin d'éliminer totalement l'acide acétique, enfin séchée sur chlorure de calcium ; l'éther en est partiellement chassé par distillation. Le résidu cristallise rapidement.

Le plus souvent, la cétone se prend en une masse très dure d'où il est impossible d'extraire une liqueur-mère. Mais la fusion d'une parcelle du solide se fait entre 78° et 80° alors que la cétone, purifiée par une distillation fractionnée serrée (Eb : 90°/12 mm.) et recristallisée dans l'éther de pétrole fond à 81°.

Le rendement de cette opération est sensiblement quantitatif.

La cétone brute est donc presque rigoureusement pure et il y a tout intérêt à l'employer telle quelle pour les condensations avec les amines.

La cétone se présente sous forme d'aiguilles incolores, accolées latéralement les unes aux autres. Elle est fortement lacrymogène. Elle se conserve pendant plusieurs années ; cependant la surface brunit sous l'effet d'une oxydation peut-être photochimique, mais l'altération reste très superficielle et ne modifie pas sensiblement ses propriétés.

Semicarbazone de la dipropynyl cétone. $C_8H_9ON_3$:

$$(CH_3 - C \equiv C)_2C = N - NH - CO - NH_2.$$

Sa préparation n'offre aucune difficulté. La semicarbazone précipite à la surface de séparation d'une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium et d'une solution éthérée de cétone prise en léger défaut. Séchée sur plaque poreuse

elle est sensiblement pure et le point de fusion s'améliore à peine par recristallisation dans l'alcool à 80 o/o. F : 149°.

Anal. : Théorique o/o : N, 25,77. — Trouvé o/o : N, 25,64.

Nous avons encore vérifié la nature cétonique du produit en le condensant au bromure de méthylmagnésium ; il en résulte un alcool tertiaire :

$$CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) - C \equiv C - CH_3$$

identique au produit de condensation de l'acétate d'éthyle et du bromure de propynylmagnésium.

Préparation de la bisphénéthynyl cétone

Diphényl-1-5 pentadiyne-2-4 one-3 : $C_{17}H_{10}O$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO - C \equiv C - C_6H_5.$$

Le point de départ fut, ou bien le polystyrol, ou bien le styrolène stabilisé, et en l'absence de ces produits commerciaux l'aldéhyde benzoïque et le bromure de méthylmagnésium dont la condensation engendre l'alcool secondaire : $C_6H_5 - CHOH - CH_3$ qui se déshydrate facilement en styrolène.

Nous envisagerons uniquement la préparation à partir du styrolène.

$$C_6H_5 - CH = CH_2 \rightarrow C_6H_5 - CHBr - CH_2Br \rightarrow C_6H_5 - C \equiv CH$$
$$\rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - MgBr \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - C_6H_5$$
$$\xrightarrow{O} C_6H_5 - C \equiv C - CO - C \equiv C - C_6H_5 + H_2O.$$

a) *Préparation du phénylacétylène.* $C_6H_5 - C \equiv CH$. — Le styrolène, dissous dans 4 fois son poids de tétrachlorure de carbone sec, est additionné de brome jusqu'à coloration persistante, l'opération est conduite à une douce température. Par refroidissement une grande partie du bromure de styrolène cristallise. On en récupère encore après avoir chassé le solvant. Rendement : 95 o/o.

2 mol./g. de bromure de styrolène sont dissoutes à chaud dans 1 litre d'alcool absolu ; d'autre part 46 g. de sodium sont traités par la quantité d'alcool absolu suffisante pour dissoudre l'éthylate formé. La seconde solution est alors ajoutée progressivement à la première, il précipite du bromure de sodium.

Le tout est repris par une grande quantité d'eau et il se sépare une huile lourde principalement constituée de bromostyrolène.

On prépare d'autre part de la potasse alcoolique concentrée à par-

tir de 10 mol./g. de potasse que l'on épuise par l'alcool. Après séparation de la couche aqueuse des carbonates, on concentre la phase alcoolique jusqu'à ce que sa température intérieure soit de 120°. C'est dans la solution ainsi préparée qu'on laisse tomber progressivement le bromostyrolène brut, provenant de l'opération précédente.

Après 1 heure d'ébullition environ on laisse refroidir et on reprend par une grande quantité d'eau.

Le phénylacétylène se rassemble soit à la partie inférieure, soit à la partie supérieure, car sa densité (0,97) est très voisine de celle d'une eau contenant de l'alcool, de la potasse et du bromure de sodium. Si la décantation ne se fait pas, on modifie la densité de la phase aqueuse par addition massive de chlorure de sodium.

Le phénylacétylène brut est entraîné à la vapeur d'eau. Là aussi la décantation est parfois difficile, car le distillat contient un peu d'alcool et le phénylacétylène une petite quantité de produits bromés. En cas d'échec dans la séparation on opère comme ci-dessus. De toute façon on sépare la couche organique, on la sèche sur chlorure de calcium puis on la distille. Le phénylacétylène est recueilli à 142°. Le rendement à partir du styrolène est de 70 à 85 o/o.

Remarque : le rendement est meilleur que si l'on supprime le passage par le bromostyrolène, sans doute pour des raisons purement techniques, le dibromure étant solide et peu soluble dans l'alcool froid.

b) *Préparation du bisphénéthynyl carbinol.*

$$C_6H_5 - C \equiv C - CHOH - C \equiv C - C_6H_5.$$

On prépare 2 mol./g. de bromure d'éthylmagnésium par action d'un léger excès de bromure d'éthyle sur 58 g. de magnésium (rendement supposé : 85 o/o), auxquelles on ajoute 2 mol./g. de phénylacétylène progressivement, de façon à entretenir une légère ébullition de l'éther. Après l'addition on laisse reposer 2 heures. On ajoute alors 1 mol./g. de formiate d'éthyle et l'on traite les produits de la réaction comme dans le cas de l'alcool aliphatique.

Ici la solution éthérée est fortement colorée. Après éloignement de l'éther le résidu se prend en masse. On le concasse et on l'exprime. L'alcool brut fond selon les opérations soit vers 65°, soit vers 80°, car comme nous le verrons l'alcool est dimorphe ; sa forme instable pure fond à 69° et sa forme stable pure à 86°. Le rendement de l'opération est de 80 o/o.

Comme la cétone cherchée est plus facile à purifier que l'alcool, il est avantageux d'opérer l'oxydation sur le produit brut, mais toutefois nous avons tenu à le mieux purifier.

Cette opération est très délicate ; nous n'avons pas ici la ressource de la distillation fractionnée, et l'alcool est extrêmement soluble dans

la plupart des solvants usuels, les autres dissolvent mal les impuretés.

Pour avoir quelques cristaux purs, le plus simple est la cristallisation dans l'éther ordinaire, mais la majeure partie de l'alcool reste en solution. C'est avec l'éther de pétrole que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

Les cristaux déjà assez purs sont donc dissous dans l'éther de pétrole à l'ébullition. Si le récipient est bouché, au refroidissement, il apparaît souvent sur les parois des cristaux grenus. On agite pour les détacher et amorcer dans la masse. Les cristaux ainsi recueillis fondent à 69°.

Ayant conservé quelque temps ces cristaux, et ayant voulu les faire cristalliser de nouveau dans le même solvant, nous avons eu la surprise de voir apparaître des aiguilles légères fondant à 86°, et bien moins solubles dans l'éther de pétrole que les cristaux grenus. Il s'agit bien d'un cas de polymorphisme, l'expérience suivante le prouve :

Dans un ballon, ces aiguilles sont dissoutes dans la quantité juste suffisante d'éther de pétrole bouillant. On distille une partie du solvant, rien ne précipite. On bouche alors et il apparaît au refroidissement les cristaux grenus fondant à 69°. La liqueur-mère s'amorce par un cristal fondant à 86° et fournit une nouvelle quantité d'aiguilles.

D'ailleurs depuis que nous avons obtenu couramment la forme stable, de nouvelles préparations nous ont conduite directement à cette forme, sans doute parce qu'il en existait des germes dans l'atmosphère du laboratoire, en particulier, les solutions non bouchées dans l'éther de pétrole s'amorcent le plus souvent en aiguilles fondant à 86°.

c) *Préparation de la bisphénéthynyl cétone.* $C_{17}H_{10}O$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO - C \equiv C - C_6H_5.$$

On opère exactement dans les mêmes conditions qu'en série aliphatique. Toutefois, l'alcool étant peu soluble dans l'acide acétique, afin d'économiser celui-ci, on en emploie une quantité insuffisante pour le dissoudre. Ceci n'a aucune importance, car la cétone bien plus soluble se dissout au fur et à mesure de sa formation.

Après les opérations décrites plus haut, on obtient une masse fortement colorée, parsemée de cristaux. Après un simple essorage ceux-ci sont à peu près purs (F : 63°). On les obtient tout à fait purs par une recristallisation dans l'alcool, mais avec perte car la cétone est encore assez soluble dans l'alcool froid. Les cristaux sont jaunâtres et fondent nettement à 65°.

Le rendement en cristaux bruts (F : 63°) est voisin de 30 o/o, mais il reste beaucoup de cétone dans la liqueur-mère, comme le prouvera

l'action de l'aniline sur cette liqueur-mère. Il ne nous a pas été possible de les extraire par voie physique.

Semicarbazone de la bisphénéthynyl cétone. $C_{18}H_{13}ON_3$:

$$(C_6H_5 - C \equiv C)_2C = N - NH - CO - NH_2.$$

L'insolubilité totale de la cétone dans l'eau nous a obligée à employer une technique un peu différente de celle utilisée pour la cétone acyclique. Un mélange de quantités équivalentes de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium est dissous dans le minimum d'eau. On étend cette solution de son volume d'alcool. On dissout d'autre part un léger défaut de cétone dans 10 fois son volume d'alcool. On laisse tomber goutte à goutte, et en agitant, la seconde solution dans la première. Il se forme des cristaux baignés d'une huile. Séchés sur assiette poreuse ils fondent à 150°, et à 168° après recristallisation dans l'éther de pétrole.

Anal. : Théorique o/o : N, 14,63. — Trouvé o/o : N, 14,59.

La condensation de notre produit au bromure de phénéthynylmagnésium engendre bien l'alcool tertiaire

$$(C_6H_5 - C \equiv C)_3C - OH$$

identique au produit de condensation du même magnésien et de l'éther chloroformique.

Sa condensation au bromure de méthylmagnésium engendre bien l'alcool tertiaire :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) - C \equiv C - C_6H_5$$

identique au produit de condensation de $C_6H_5 - C \equiv C - MgBr$ et de l'acétate d'éthyle.

Préparation de la phénylphénéthynyl cétone

Diphényl-1-3 propyne-1 one-3 : $C_{15}H_{10}O$,

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO - C_6H_5.$$

Nous avons obtenu très facilement cette cétone par l'action du chlorure de benzoyle sur le phénylacétylure de sodium (8, 9, 14). Toutefois le rendement n'étant pas très bon et la cétone à bas point de fusion étant soluble dans ses impuretés, il ne nous a pas été possible de l'extraire sans distillation.

Cependant la mise au point d'une méthode d'obtention de cétones

diacétyléniques par cette méthode eût été d'un grand intérêt pour nous.

$$R-C\equiv C-CO\boxed{Cl+Na}-C\equiv C-R'.$$

Elle nous permettait en effet de réaliser des cétones dissymétriques qui eussent été précieuses pour préciser le mécanisme des réactions que nous étudions.

Aussi avons-nous cherché à modifier les conditions de réaction. Ayant remplacé le dérivé sodé par le dérivé argentique nous avons constaté que ce dernier ne réagit pas sur le chlorure de benzoyle.

La dérivé magnésien à — 60°, sur ce même chlorure de benzoyle, fournit bien la cétone mais avec des rendements insuffisants pour que l'on puisse l'isoler sans distillation

Malgré cet échec, nous avons cherché à préparer la bisphénéthynyl cétone par action du chlorure de phénylpropiolyle sur le phénylacétylure de sodium :

$$C_6H_5-C\equiv C-CO\boxed{Cl+Na}-C\equiv C-C_6H_5.$$

Les résultats de cet essai seront exposés après l'étude des produits de condensation de cette cétone avec l'aniline qui nous ont permis de les interpréter.

CHAPITRE II

CONDENSATION DES CÉTONES AVEC LES AMINES

Condensations sur la dipropynyl cétone

I. — *Action de l'ammoniac.*

Composé d'addition : imino-2 hydroxy-4 heptène-3 yne-5. C_7H_9ON :

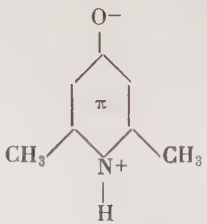
$$CH_3 - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - CH = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - C \equiv C - CH_3$$

On ajoute à froid 2 g. de dipropynyl cétone à 2 cm³ de la solution d'ammoniac du commerce (ce qui représente un grand excès de la base). On agite, il se produit un échauffement ; la cétone paraît se liquéfier, mais par refroidissement apparaissent des aiguilles presque incolores qui, recristallisées du xylène, fondent à 119°.

Anal. : Théorique o/o : N, 11,38. — Trouvé o/o : N, 11,49.

Si au lieu d'isoler les cristaux on scelle à la lampe le tube qui les contient, et si on chauffe à l'autoclave pendant 10 minutes à 150°, on constate que, à 100°, le contenu du tube est homogène, mais par refroidissement il apparaît des cristaux.

On les isole, puis on les fait recristalliser dans l'eau. Ils répondent à la formule : $C_7H_{11}O_2N$ et déshydratés à la formule : C_7H_9ON, ils fondent à 225° et présentent toutes les propriétés de la lutidone (3).



Anal. : Théorique o/o : N, 11,38. — Trouvé o/o : N, 11,29.

Si l'on fond dans un tube à essais le corps fondant à 119° et si on élève progressivement la température du liquide, il se déclenche vers 200° une réaction violente qui volatilise en partie la lutidone ainsi engendrée. Celle-ci recristallisée une seule fois dans l'alcool fond à 225° ; le rendement de la transformation est quantitatif et l'opération peut être menée à bien sur 0,05 g. de substance.

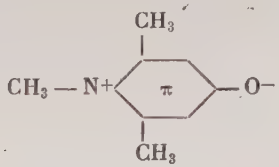
II. — *Action de la monométhylamine.*

Composé d'addition : méthylimino-2 hydroxy-4 heptène-3 yne-5. $C_8H_{11}ON$:

Les résultats sont tout à fait identiques à ceux trouvés dans le cas de l'ammoniac.

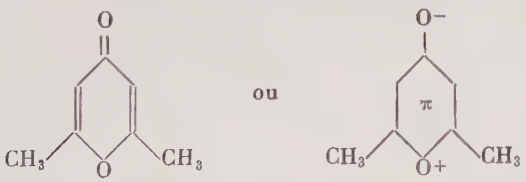
Le produit d'addition primaire fond à 71°5.

La méthyl lutidone : $C_8H_{11}ON$:



s'obtient par isomérisation du produit d'addition, elle fond à 244°. Cette isomérisation peut être conduite comme dans le cas précédent soit en solution hydroalcoolique en tube scellé à 150°, soit à sec et on observe alors les mêmes phénomènes que pour l'homologue inférieur.

Passage à la diméthyl-2-6, γ-pyrone. $C_7H_8O_2$:



On dissout le composé d'addition primaire de l'ammoniac (ou celui de la méthylamine) dans 20 fois son volume d'acide sulfurique à 5 o/o. La solution est portée à l'ébullition ; elle jaunit rapidement, puis se décolore progressivement. L'hydrolyse est terminée ; après

refroidissement, on neutralise par l'ammoniac, puis on extrait 4 fois par un égal volume d'éther.

L'évaporation de ce dernier laisse la pyrone pure : F : 132°, le rendement est quantitatif. La transformation peut être mise en évidence sur des quantités de produit d'addition inférieures au centigramme.

III. — *Action de l'aniline.*

L'aniline dissout à froid et très facilement la dipropynyl cétone. Nous n'avons observé aucun phénomène thermique notable.

En chauffant il ne semble rien se passer jusque vers 150°. Cette température atteinte, il se déclenche dans la masse une réaction tumultueuse qui porte rapidement l'aniline à l'ébullition et la température monte jusque vers 300°.

Il est imprudent d'opérer sur des quantités supérieures à 1 g., sinon la réaction prend une allure explosive, avec projection de liquide noirâtre. De toute façon, même en opérant sur peu de matière le produit de la réaction est très coloré, brun foncé et même noir. Au refroidissement, il se présente comme une masse goudronneuse parsemée de cristaux.

En reprenant par le benzène, la masse goudronneuse se liquéfie et peut être éliminée en majeure partie par filtration ; les cristaux sont à peine dissous. Ils apparaissent comme assez fortement colorés en rose. Solubles dans le benzène bouillant, ils réapparaissent par refroidissement, mais de très nombreuses cristallisations dans ce solvant n'amènent qu'une décoloration partielle. Le point de fusion à peu près fixé dès la première recristallisation est de 196°. Nous avons cherché d'autres solvants.

L'alcool dissout trop, nous avons pensé à l'alcool aqueux et nous avons été surprise de voir que la solubilité reste grande même lorsque le titre d'alcool baisse sensiblement. Nous avons alors pensé à l'eau pure en dépit du faible espoir de voir une substance résultant de l'action des réactifs employés soluble dans l'eau.

A chaud les cristaux se dissolvent très facilement et la solution recristallise très bien par refroidissement. En faisant bouillir la solution avec du noir animal, et en filtrant à chaud, on recueille un liquide incolore laissant déposer des cristaux eux-mêmes incolores.

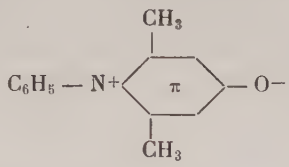
Si on les redissout dans le benzène, on constate, à l'ébullition de ce liquide, l'apparition d'une rosée trouble sur les parois du récipient, la solution est elle-même trouble ; c'est qu'en effet les cristaux recueillis dans l'eau contiennent de l'eau de cristallisation. Si on chasse celle-ci par azéotropie en distillant une partie du benzène, on obtient au refroidissement des cristaux également incolores.

Les cristaux recueillis dans l'eau sont des aiguilles volumineuses

ayant l'aspect de cristaux de glace alors que ceux recueillis dans le benzène sont beaucoup plus petits et distincts.

Nous avons donné dans la partie théorique les raisons qui nous ont incitée à considérer notre produit comme la phényl lutidone.

Diméthyl-2-6 N-phényl pyridone (N-phényl lutidone). $C_{13}H_{13}ON$:



Les cristaux extraits de l'eau ont pour formule brute : $C_{13}H_{15}O_2N$.

Anal. : Théorique o/o : C, 71,88 ; H, 6,95 ; N, 6,50 ; O, 14,74. — Trouvé o/o : C, 72,34 ; H, 6,93 ; N, 6,25 ; O, 14,7.

Il s'ensuit que l'hydrate recueilli dans l'eau contient 1 mol. d'eau par molécule. Les cristaux recueillis dans le benzène fondent à 196°5, sans modifications préalables. Les aiguilles recueillies dans l'eau deviennent opaques vers 110°, ce qui correspond évidemment à leur déshydratation, mais fondent également à 196°5.

La phényl lutidone déjà décrite (1, 2) est donnée comme fondant à 196°-197°. Les auteurs indiquent qu'elle est très soluble dans l'eau chaude, mais ils ne signalent pas la formation d'un hydrate.

Nous avons ajouté à une solution aqueuse de nos cristaux un léger excès d'acide chlorhydrique dilué, puis évaporé le solvant dans le vide potassique. Il subsiste de très jolis cristaux ; dissous dans le minimum d'eau chaude, ils réapparaissent de nouveau par refroidissement Ces cristaux se décomposent à la fusion vers 267° et répondent à la formule brute : $C_{13}H_{14}ONCl$.

Anal. : Théorique o/o : Cl, 15,08. — Trouvé o/o : Cl, 15,09.

Nous avons cherché à préparer la phényl lutidone dans des conditions plus avantageuses. Elle résulte d'après sa formule de l'addition molécule à molécule des deux réactifs.

Dans 50 cm³ de xylène commercial anhydre, nous avons dissous 4,65 g. d'aniline et 5,3 g. de cétone (1,20 mol. de chaque réactif). Cette solution a été portée à l'ébullition. On constate que l'ébullition continue quelque temps lorsqu'on cesse de chauffer. Il se déclenche donc, aux environs du point d'ébullition du xylène, une réaction exothermique. On reprend le chauffage quelques instants après que la réaction s'est calmée puis on laisse refroidir.

Le liquide n'est que faiblement coloré en brun rose. Dès que la

température s'abaisse vers 100° il apparaît de beaux cristaux dont la quantité augmente au fur et à mesure du refroidissement.

On recueille du premier jet 9,5 g. de produit à peine coloré fondant à 195°, la liqueur-mère en abandonne encore un peu par évaporation, mais ces cristaux sont assez colorés et doivent être traités au noir animal. On voit que le rendement est à peu près quantitatif.

C'est cette réussite qui nous a incitée à employer systématiquement le xylène comme solvant dans toutes nos autres expériences.

Lorsque nous avons constaté que le passage d'une amine primaire et d'une cétone diacétylénique à une pyridone se fait dans tous les autres cas par l'intermédiaire d'un autre dérivé d'addition, nous avons cherché à mettre en évidence celui-ci dans le cas de l'aniline et de la dipropynyl cétone. Nous avons déjà dit que la dissolution de cette cétone dans l'aniline se fait sans phénomène thermique appréciable. Nous avons mélangé à froid des quantités équimoléculaires des deux réactifs et chauffé leur mélange vers 50°. Au refroidissement il n'apparaît aucun cristal. Nous avons réalisé les mêmes expériences en présence d'alcool, solvant qui comme nous le verrons s'est montré excellent dans la plupart des autres cas. L'évaporation du solvant laisse un résidu huileux. Ce résidu ne paraît pas abandonner d'aniline à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, et il ne cristallise toujours pas après le traitement à l'acide chlorhydrique.

Il est donc certain que l'amine et la cétone ont réagi, mais leur produit d'addition primaire est incristallisable. Ce produit correspond-il par sa structure aux produits primaires rencontrés dans le cas des autres amines et des autres cétones ? Ceci paraît probable.

En effet en chauffant en solution xylénique le résidu huileux précédent extrait à l'acide chlorhydrique aqueux, nous avons obtenu par refroidissement la N-phényl lutidone très pure et avec un rendement sensiblement quantitatif.

IV. — *Action de la paraphénylène diamine.*

Composé d'addition : $C_{20}H_{20}O_2N_2$.

Nous avons dissous dans le minimum d'alcool absolu bouillant 2 g. de paraphénylène diamine fraîchement distillée. Nous avons préparé d'autre part une solution alcoolique concentrée de 4 g. de dipropynyl cétone.

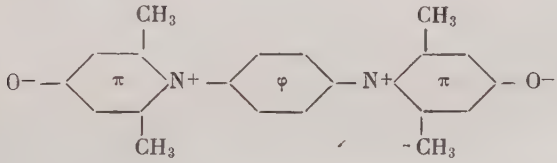
Le mélange des solutions encore chaudes provoque l'apparition progressive d'une coloration jaune d'or qui devient intense et atteint son maximum en 1 minute environ. Bientôt apparaissent des cristaux jaunes que l'on essore dès que le milieu réactionnel a repris la température ambiante.

L'évaporation des eaux-mères ne laisse qu'un résidu insignifiant constitué par ces mêmes cristaux impurs. Les cristaux obtenus de premier jet pèsent 5,6 g., soit un rendement presque quantitatif en produit d'addition. On peut les recristalliser de l'alcool saturé à l'ébullition puis refroidi. Cette purification s'est montrée inutile. Les cristaux étaient d'emblée très purs.

Ils fondent instantanément à 209° au bloc Maquenne, mais le liquide résultant de leur fusion recristallise instantanément pour ne plus refondre aux températures maxima que nous avons pu atteindre.

Anal. : Théorique o/o : C, 75,00 ; H, 6,25 ; O, 10,00 ; N, 8,75. — Trouvé o/o : C, 74,30 ; H, 6,52 ; O, 10,3 ; N, 8,65.

N-N-paraphénylène dilutidone. $C_{20}H_{20}O_2N_2$:



Nous avons tout de suite pensé que la fusion du composé jaune était immédiatement accompagnée de sa transformation en bipyridone, la N-N-paraphénylène dilutidone.

Le corps jaune se dissout facilement dans le xylène bouillant, il donne une solution jaune, mais celle-ci se décolore progressivement par ébullition, et au bout de quelques minutes, il précipite des cristaux grenus, colorés en brun, dont la quantité n'augmente plus après 1/4 d'heure d'ébullition. Néanmoins nous avons poursuivi celle-ci pendant 1 heure afin de parachever la transformation.

La quantité de cristaux n'augmente pas au refroidissement car le corps formé est à peu près insoluble dans le xylène même bouillant. Après filtration, les cristaux sont dissous à chaud dans le minimum d'alcool à 95°, on ajoute à la solution du noir animal, on fait bouillir 1/2 heure puis on filtre à chaud. La liqueur faiblement colorée en jaune laisse déposer au refroidissement des cristaux presque incolores et ne fondant qu'aux environs de 400° pour se décomposer rapidement avec apparition de carbone.

Bien que cristallisés de l'alcool froid, ces cristaux sont constitués par un bihydrate : $C_{20}H_{20}O_2N_2$, $2H_2O$.

Anal. : Théorique o/o : C, 67.4 ; H, 6,74 ; O, 18,0 ; N, 7,87. — Trouvé o/o : C, 66,79 ; H, 6,78 ; O, 18,8 ; N, 7,79.

Ils perdent les 2 mol. d'eau un peu au-dessus de 100°.

Condensations sur la bisphénéthynyl cétone

Condensation des amines primaires aromatiques.

I. — *Action de l'aniline.*

Composé d'addition jaune : phénylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{23}H_{17}ON$:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5 - N}{\|}}{C} - CH = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - C \equiv C - C_6H_5$$

Nous avons dissous 23 g. de bisphénéthynyl cétone :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO - C \equiv C - C_6H_5$$

dans 100 cm³ d'alcool. A cette solution nous avons ajouté 9,3 g. d'aniline (1/10 mol. de chaque réactif).

A froid, la réaction est lente, mais dès 40° elle se fait assez rapidement pour maintenir quelque temps la température. Il apparaît d'abord une coloration jaune intense, puis bientôt des cristaux se séparent. Ce sont des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid. On en recueille de premier jet 28 à 30 g. L'évaporation de la liqueur-mère en fournit encore 1 ou 2 g. qui d'ailleurs sont un peu moins nettement jaunes, mais dont la couleur tend vers le brun. Toutefois une seule recristallisation dans l'alcool les rend identiques aux précédents.

Ces cristaux fondent à 143°, température qui n'est pas modifiée par une recristallisation ultérieure.

Leur formule brute correspond bien à celle d'un composé d'addition (d'ailleurs le rendement de la réaction qui les engendre ne laissait guère de doute à ce sujet).

Anal. : Théorique o/o : C, 85,4 ; H, 5,37 ; N, 4,33 ; O, 4,95. — Trouvé o/o : C, 85,25 ; H, 5,54 ; N, 4,20 ; O, 5,3.

Nous avons tenu à vérifier la structure par une oxydation permanganique.

Nous avons dissous 3,32 g. de corps jaune dans 250 cm³ d'acétone préalablement purifiée par distillation sur permanganate de potassium et renfermant un peu d'eau. Nous lui avons ajouté, sous agitation constante et par petites portions, 6,5 g. de permanganate pur finement pulvérisé. Nous avons constaté une décoloration du permanganate et, après dépôt du bioxyde de manganèse formé, une décoloration progressive de la solution. La décoloration est presque totale un peu

avant la fin de l'addition du permanganate. La dernière addition terminée, la solution reste colorée en rose, ce qui prouve que le permanganate est en léger excès sur la quantité nécessaire pour provoquer l'oxydation primaire.

On détruit le léger excès de permanganate par addition de quelques gouttes d'alcool méthylique et l'on porte à l'ébullition pour faciliter le rassemblement du bioxyde de manganèse.

Le précipité est ensuite filtré et relavé par un peu d'acétone. La solution acétonique est incolore. Par évaporation à sec, elle laisse déposer des cristaux. Ceux-ci séchés sur plaque poreuse, puis recristallisés une fois dans l'alcool fondent à 161° et ne donnent aucune dépression du point de fusion avec le benzanilide pur préparé d'autre part.

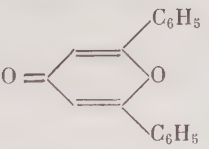
Le résidu de bioxyde de manganèse est épuisé à l'eau bouillante. On filtre à chaud, le filtrat incolore est acidulé par de l'acide sulfurique dilué, et laisse déposer abondamment par refroidissement des aiguilles blanches finement enchevêtrées qui, séchées sur plaque poreuse fondent à 121°, sans dépression par leur mélange avec l'acide benzoïque.

L'acide benzoïque non cristallisé est extrait à l'éther, puis la solution aqueuse concentrée sous vide jusqu'à siccité. On reprend à chaud par le minimum d'alcool absolu, puis on filtre pour éliminer les sulfates métalliques. L'évaporation sous vide de l'alcool laisse un résidu solide, hygroscopique, très soluble dans l'eau et se décomposant avant de fondre.

A ces cristaux, dissous dans l'eau, et juste neutralisés par l'ammoniaque, nous avons ajouté une solution aqueuse de nitrate d'argent ammoniacal. A une douce température il apparaît un miroir d'argent caractérisant un acide réducteur.

L'oxydation primaire de la molécule utilise 6 atomes d'oxygène, soit 4 mol. de permanganate. Or nous étions partie de 1/100 mol. et le virage s'est fait un peu avant l'addition de 4,2/100 mol./g. de permanganate, ce qui confirme encore la structure.

Hydrolyse du composé jaune. — Diphényl-2-6, γ-pyrone. $C_{17}H_{12}O_2$:



A. — L'ébullition prolongée d'une solution chlorhydrique à 15 o/o avec le produit jaune amène la liquéfaction de ce dernier en une masse noirâtre cristallisant en partie par refroidissement. Le refroidissement de la partie aqueuse fait apparaître des cristaux feutrés presque

incolores, qui sont un mélange de la diphényl-2-6 γ-pyrone et de son chlorhydrate. Ces cristaux repris par l'ammoniaque diluée sont débarrassés de l'acide chlorhydrique et constituent la pyrone qu'une recristallisation dans le benzène amène à une pureté convenable : F : 139°5-140°.

Les cristaux qui ont pris naissance dans la masse noirâtre sont essorés sur plaque poreuse ; une recristallisation dans le benzène permet d'en extraire de nouveau la γ-pyrone (F : 139°-140°), mais cette fois nettement colorée par des traces d'impuretés.

Le rendement total est médiocre ; une partie importante du produit étant perdue dans l'huile noire qui baigne les cristaux.

B. — On obtient de bien meilleurs résultats en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique à 10 o/o.

5 g. de dérivé jaune sont chauffés 3 heures à l'ébullition avec 1 litre d'acide sulfurique à 10 o/o ; les cristaux brunissent légèrement, mais ne se liquéfient point.

La partie liquide, décantée, cristallise abondamment par refroidissement ; elle est envahie par un feutrage léger, mais la filtration ne fournit guère que 1 g. de cristaux incolores ayant l'aspect de l'ouate.

Le filtrat est de nouveau porté à l'ébullition avec la partie inaltérée du corps jaune, et on recommence l'opération jusqu'à disparition complète des cristaux, qui, à la 5e opération, ont fait place à quelques globules d'huile noirâtre dont le volume est inférieur à 0,5 cm³. Il a été recueilli en tout 6 g. de cristaux feutrés.

Bruts, ces cristaux fondent mal de 128° à 170°. Ils sont en effet coustitués par un mélange de la pyrone et de son sulfate.

La séparation en est facile. On dissout à chaud, dans 20 cm³ d'alcool à 95 o/o ; par refroidissement il se dépose un feutrage constitué surtout par le sulfate. Ces cristaux sont lavés rapidement au xylène bouillant qui élimine la pyrone libre.

Ils fondent alors à 216° avec décomposition.

Sulfate de diphényl-2-6, γ-pyrone. $C_{17}H_{14}O_6S = C_{17}H_{12}O_2, SO_4H_2$.

Analyse. — Le dosage d'acide sulfurique a simplement été fait par la soude décinormale, en solution alcoolique, en présence de phénolphtaléine, méthode correcte puisque la pyrone est neutre à cet indicateur coloré.

0,173 g. de sulfate de pyrone ont nécessité l'emploi de 10 cm³ de soude décinormale, d'où une masse moléculaire de 346 en admettant une molécule d'acide sulfurique : $C_{17}H_{12}O_2, SO_4H_2 = 346$.

Le passage du sulfate à la pyrone peut se faire de deux manières :

1° Les cristaux de sulfate, ou leur mélange à la pyrone libre, sont dissous dans l'alcool éthylique et on ajoute à la solution bouillante un excès d'ammoniaque. On dilue de 4 volumes d'eau, la pyrone cristallise au refroidissement en aiguilles feutrées constituées par un

hydrate, car elles fondent vers 110° avec ébullition pour recristalliser immédiatement et fondre définitivement à 139°-140°.

2° Les cristaux de sulfate sont soumis à une ébullition prolongée dans le xylène commercial ; on recueille par refroidissement de magnifiques aiguilles fondant instantanément vers 130°, pour recristalliser ensuite et fondre définitivement à 139°-140°.

Si on chauffe lentement ces aiguilles, elles se transforment avant 120° et fondent directement à 139°-140°. Il s'ensuit que la diphényl-2-6 γ-pyrone est au moins dimorphe, ce qui avait déjà été signalé (11, 16), on dit en effet qu'elle suinte vers 130° pour ne fondre qu'à 139°-140° ; il ne s'agit pas d'un suintement mais d'une transformation.

Dans cette seconde opération il est probable que l'acide sulfurique disparaît en sulfonant le xylène.

C. — *Hydratation directe de la bisphénéthynyl cétone.* — Une ébullition prolongée de la bisphénéthynyl cétone avec l'acide sulfurique à 30 o/o n'amène qu'une lente résinification, la solution aqueuse ne laisse déposer aucun cristal.

A une solution étendue de sulfate mercurique dans l'acide sulfurique dilué, on ajoute 0,5 g. de bisphénéthynyl cétone et on porte à l'ébullition. Il apparaît bientôt un précipité jaunâtre amorphe et lourd, et toute la cétone mise en œuvre disparaît. La solution aqueuse ne cristallise pas par refroidissement.

Le précipité mercurique n'a pu être hydrolysé par ébullition avec l'acide sulfurique à 20 et même 30 o/o.

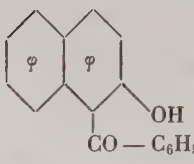
Il se dissout dans l'acide à 50 o/o. Dès les premières minutes de l'ébullition apparaît une coloration rouge très intense qui, au bout d'une heure environ, fait place à une coloration rose orangé avec fluorescence verte rappelant celle des solutions ammoniacales de fluorescéine.

Par dilution un précipité feutré rouge lie de vin prend naissance.

Il est constitué par un mélange de pyrone et de son sulfate, ayant adsorbé une matière colorée inconnue ; traité par le xylène comme ci-dessus il conduit à des aiguilles fondant à 138°-139°, identifiées avec les produits précédents par le point de fusion des mélanges. C'est encore la pyrone, mais cette fois-ci les cristaux demeurent très colorés.

Le rendement de l'hydratation mercurique est de l'ordre de 10 o/o, donc très inférieur à celui de l'hydratation par l'intermédiaire du corps jaune.

Dans ces hydratations, on est amené à envisager un intermédiaire : $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - C \equiv C - C_6H_5$, dont deux cyclisations paraissent possibles, d'après ce que nous savons du corps jaune. L'une de celle-ci engendre la diphényl-2-6 γ-pyrone, l'autre l'α-benzoyl β-naphtol (correspondant à nos corps rouges A') :



Or on connaît un seul benzoyl β-naphtol (17) dont la constitution n'est pas précisée davantage, et il fond à 141° ; il fallait donc identifier notre produit fondant à 139°5-140° avec la pyrone, son identité avec un benzoyl β-naphtol n'étant pas à rejeter *a priori*.

Le caractère légèrement basique de notre produit étant déjà un argument presque suffisant ; sa transformation à 130° en était un autre.

Nous avons vérifié que, comme la pyrone décrite, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une fluorescence violette, et que cette solution, se diluant par l'humidité atmosphérique, laisse déposer le lendemain des cristaux, qui d'ailleurs sont constitués non par la pyrone comme on l'indique (18) mais par son sulfate qui présente un minimum de solubilité dans l'acide moyennement dilué.

De plus, nos cristaux fondent à 139°5, mis en suspension dans l'eau de brome diluée, en rassemblent toute la coloration à leur surface ; il se fait un perbromure de pyrone rouge, conformément à une propriété signalée à propos de diverses pyrones (19).

Généralisation. — Nous avons constaté sans difficulté que tous les corps jaunes obtenus à partir de la bisphénéthynyl cétone, qu'ils dérivent de l'ammoniac, d'une amine primaire ou d'une amine secondaire aliphatique ou aromatique s'hydrolysent dans les mêmes conditions que le dérivé de l'aniline, en particulier conduisent par ébullition avec l'acide sulfurique à 10 o/o à la diphényl-2-6 γ-pyrone avec des rendements sensiblement quantitatifs.

Dans chaque cas, nous avons vérifié que la solution sulfurique renferme bien le sulfate de l'amine condensée à la bisphénéthynyl cétone.

Pour le dérivé de l'aniline nous avons réussi à faire cristalliser le sulfate d'aniline ; nous avons en outre constaté aussi que la solution sulfurique, neutralisée, présente les réactions colorées de l'aniline à l'hypochlorite et à l'hypobromite.

Pour le dérivé de l'ammoniac, nous avons caractérisé cette base au réactif de Nessler.

Pour le dérivé de la naphtylamine nous avons diazoté la solution sulfurique après dilution, et copulé le diazo à l'α-naphtol en solution basique.

Enfin nous avons mis en évidence la monométhylaniline par nitrosation ; le dérivé nitrosé obtenu fondant à 9° (au lieu de 12° pour le corps pur).

Isomérisation du corps jaune. — En maintenant le corps jaune fondu quelques minutes à 150°, il rougit, puis recristallise complètement. En reprenant par l'alcool à chaud, il se dépose par refroidissement des cristaux lamellaires de couleur rouge orangé, très peu solubles à froid. Recristallisés une fois dans le même solvant, ils fondent instantanément à 198° mais se décomposent par chauffage lent dès 185°.

La liqueur-mère est fortement colorée en rouge brun. Par évaporation à sec, elle laisse un résidu partiellement cristallin. On reprend ce résidu par le xylène bouillant. Au refroidissement il se dépose de longues aiguilles jaunâtres. La liqueur-mère laisse cette fois-ci par évaporation un résidu incristallisable.

Les aiguilles jaunes se décolorent progressivement après de très nombreuses recristallisations dans les solvants les plus divers.

Le chauffage du corps jaune l'a donc transformé dans deux directions.

Ayant constaté que le corps rouge orangé obtenu n'est pas très stable, nous avons attribué à sa décomposition l'origine du résidu rouge brun incristallisable, c'est pourquoi nous avons par la suite réalisé les transformations à température un peu plus basse et au sein d'un solvant le xylène commercial.

A la température d'ébullition de ce solvant, la transformation n'est pas rapide. Au début on la suit par le changement de coloration. La solution vire progressivement du jaune au rouge orangé. Il est prudent de ne pas la pousser à fond car le corps rouge commence à se décomposer avant la disparition totale du corps jaune. Après des tâtonnements nous avons adopté la technique suivante qui donne les meilleurs rendements.

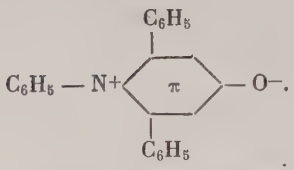
Une solution concentrée du corps jaune dans le xylène commercial est portée à l'ébullition pendant 2 heures. Au refroidissement apparaissent des aiguilles peu colorées et des cristaux rouges dont on sépare le mélange du solvant. Il est inutile d'évaporer la liqueur-mère car elle contient les deux corps formés et encore du corps jaune. On la chauffe donc de nouveau et on la concentre.

On recueille un nouveau mélange de cristaux et on retraite la liqueur-mère comme précédemment jusqu'au moment où il n'est plus possible d'en isoler quelque chose de cristallisé.

On voit que cette technique a l'avantage de soustraire le corps rouge formé dans les débuts, à l'action destructrice de la chaleur, tandis qu'on peut poursuivre impunément la transformation du corps jaune.

La transformation par fusion donne une perte de 25 o/o environ, avec notre technique, la transformation donne une perte inférieure à 5 o/o.

Les aiguilles incolores ont les caractères d'une pyridone, c'est la N-α-α'-triphényl pyridone. $C_{23}H_{17}ON$:



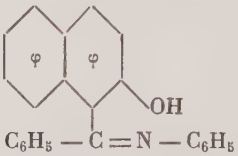
Anal. : Théorique o/o : C, 85,4 ; H, 5,54 ; N, 4,33 ; O, 4,95. — Trouvé o/o : C, 85,35 ; H, 5,49 ; N, 4,31 ; O, 5,2.

En effet le corps est très stable à chaud, il fond à 280° sans décomposition. La solubilité dans l'alcool est grande, celle dans le benzène et le xylène faible même à chaud.

Les cristaux sont à peine solubles dans l'eau mais assez solubles dans l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition. Le chlorhydrate reprécipite par régression ionique si on ajoute de l'acide chlorhydrique ; en neutralisant par l'ammoniaque, la pyridone reprécipite.

Les rendements en corps rouge et en pyridone sont ici sensiblement égaux, 47 o/o pour chacun.

Structure du corps rouge. — Formule brute : $C_{23}H_{17}ON$:



Le corps rouge est très peu soluble dans l'alcool, environ 3 o/o à chaud et moins de 1/1 000 à froid. Par contre il est beaucoup plus soluble dans le benzène ou le xylène bouillant.

Anal. : Théorique o/o : C, 85,4 ; H, 5,37 ; N, 4,33 ; O, 4,95. — Trouvé o/o : C, 85,0 ; H, 5,64 ; N, 3,95 ; O, 5,3.

Oxydation permanganique. — Nous avons opéré exactement comme pour le corps jaune (même poids de substance, même poids de permanganate). Nous avons observé les mêmes phénomènes.

Le traitement de la solution acétonique a laissé un résidu formé de benzanilide identifié comme précédemment.

Le traitement par l'eau de l'insoluble fournit un filtrat qui, acidulé, laisse déposer des cristaux d'acide benzoïque d'abord, puis après concentration, de l'acide orthophtalique. Celui-ci a été caractérisé par deux réactions :

1° chauffé avec du phénol et de l'acide sulfurique, puis coulé dans une solution diluée de potasse, il y fait apparaître la coloration violette de la phtaléine du phénol, coloration qui disparaît par acidification puis réapparaît lorsqu'on repasse en milieu basique ;

2° chauffé avec de la résorcine et de l'acide sulfurique on obtient

dans les mêmes conditions une solution jaune avec fluorescence verte que l'eau de brome fait virer au rouge (fluorescéine qui se transforme en éosine).

Le corps rouge et la pyridone sont isomères et isomères du corps jaune.

Nous avons fait bouillir dans le xylène la pyridone pendant 24 heures. La liqueur demeure incolore, on retrouve intégralement la pyridone inattaquée.

Nous avons répété l'opération avec le corps rouge. La solution vire lentement au brun ; après 24 heures d'ébullition, rien ne cristallise après évaporation du solvant. Le résidu visqueux et malodorant, a été repris par l'acide chlorhydrique très dilué à l'ébullition. Après filtration la liqueur chlorhydrique incolore a été neutralisée par l'ammoniaque, il n'a pas précipité de pyridone.

Les deux transformations du corps jaune sont donc concurrentes.

Obtention du corps jaune à partir du produit de condensation du chlorure de phénylpropiolyle et du phénylacétylure de sodium. — Le chlorure de phénylpropiolyle s'obtient très facilement par action du chlorure de thionyle sur l'acide phénylpropiolique obtenu lui-même à partir de l'acide cinnamique par une méthode classique, le rendement est sensiblement quantitatif :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO_2H + SOCl_2 \rightarrow SO_2 + ClH + C_6H_5 - C \equiv C - COCl.$$

On prépare d'autre part le phénylacétylure de sodium par ébullition prolongée d'amidure de sodium avec une solution de phénylacétylène en léger excès dans l'oxyde de butyle anhydre, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac. On distille sous vide le solvant et l'excès de phénylacétylène, puis on met le dérivé sodé en suspension dans l'éther anhydre.

On fait tomber dans cette solution une solution éthérée du chlorure d'acide :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CO\boxed{Cl + Na}C \equiv C - C_6H_5.$$

La condensation est très capricieuse. A — 20° aucune réaction n'apparaît. Au contraire, dès la température ordinaire elle se déclenche et porte l'éther à l'ébullition. Mais le produit se colore fortement. Nous avons cherché à maintenir la température aux environs de 0°, mais les résultats sont peu constants. Après dessiccation de la solution éthérée et départ du solvant, le résidu se présente suivant l'opération comme plus ou moins visqueux mais toujours fortement coloré.

Si on se borne à filtrer pour éliminer les sels métalliques et à chasser l'éther les résultats sont les mêmes. Il semble donc que la condensation s'accompagne d'une polymérisation avancée qui donne au résultat sa viscosité.

Nous ne doutons pas que l'on puisse mettre au point cette réaction

mais la rareté des matières premières ne nous a pas permis de le faire actuellement.

Il n'y avait pas d'espoir d'extraire la bisphénéthynyl cétone d'un mélange qui par son aspect ne semblait pas en contenir beaucoup. En effet cette cétone très fusible cristallise difficilement et n'est pas distillable sans décomposition.

Mais nous avions facilement constaté que les résidus de l'extraction de la bisphénéthynyl cétone dans l'autre mode de préparation peuvent, alors que l'on ne peut plus rien en extraire par cristallisation, fournir encore abondamment, par addition d'aniline et chauffage modéré, des cristaux jaunes.

Ici la teneur en bisphénéthynyl cétone était encore trop faible et la tentative a échoué.

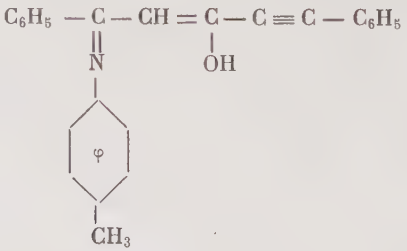
Comme le produit résineux est difficilement soluble dans l'alcool absolu, alors que la bisphénéthynyl cétone se dissout assez facilement dans l'alcool à 95° nous avons cherché à extraire la cétone par l'alcool. Nous avons trituré longuement la résine avec l'alcool ordinaire et décanté la couche alcoolique, l'opération étant répétée 5 ou 6 fois.

Les extraits alcooliques ont été concentrés jusqu'à commencement de précipitation, puis additionnés à chaud d'aniline et abandonnés à l'évaporation. Au bout de plusieurs jours s'est déposée une huile épaisse parsemée de cristaux. Nous les avons séchés sur plaque poreuse, lavés à froid plusieurs fois à l'alcool absolu puis recristallisés dans ce solvant. Les cristaux obtenus sont jaunes, fondent à 143°, le liquide provenant de leur fusion rougit puis recristallise pour ne plus refondre que vers 185°, ce sont exactement les caractères du corps jaune.

Il est donc démontré que la condensation essayée engendre bien, tout au moins en faibles quantités, la cétone diacétylénique. Le rendement en cristaux jaunes isolés ne dépasse guère 5 o/o du phénylacétylène, ce qui indique un rendement en cétone à peu près du même ordre.

II. — *Action de la paratoluidine.*

Composé d'addition jaune : *p*-tolylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{24}H_{19}ON$:



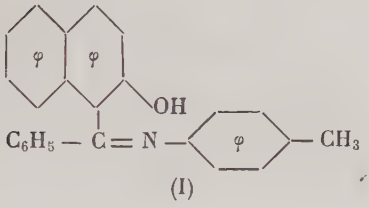
Les résultats sont tout à fait identiques à ceux trouvés dans le cas de l'aniline. Le corps jaune obtenu fond à 140°, recristallise ensuite et recommence à fondre vers 165°.

Anal. : Théorique o/o : C, 85,45 ; H, 5,63 ; N, 4,15 ; O, 4,74. — Trouvé o/o : C, 85,18 ; H, 6,10 ; N, 3,77 ; O, 5,00.

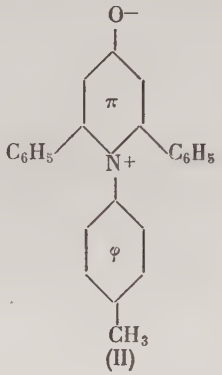
Isomérisation. — Le corps rouge fond à 170°, formule (I).

Anal. : Trouvé o/o : C, 85,96 ; H, 6,02 ; N, 3,44 ; O, 5,1.

La diphényl-2-6 N-paratolyl pyridone fond à 295°, formule (II).



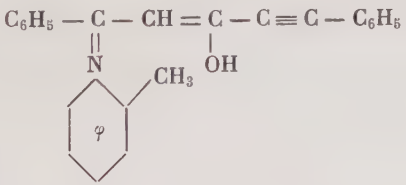
(I)



(II)

III. — *Action de l'orthotoluidine.*

Composé d'addition jaune : *o*-tolylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4 $C_{24}H_{19}ON$:



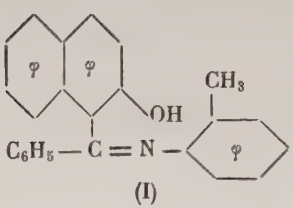
Il fond à 114°.

Anal. : Théorique o/o : C, 85,45 ; H, 5,63 ; N, 4,15 ; O, 4,74. — Trouvé o/o : C, 85,27 ; H, 5,98 ; N, 4,12 ; O, 4,7.

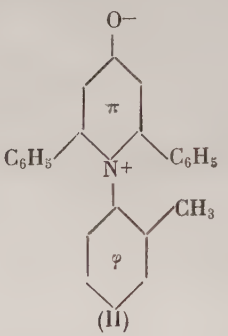
Isomérisation. — Corps rouge : F : 174°, formule (I).

Anal. : Trouvé o/o : C, 84,23 ; H, 5,40 ; N, 4,30 ; O, 5,0.

Diphényl-2-6 N-orthotolyl pyridone, formule (II), F : 223°5.



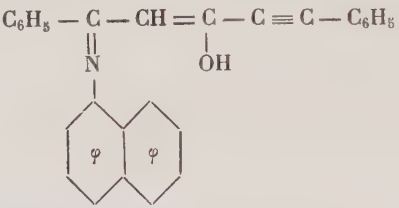
(I)



(II)

IV. — *Action de l'α-naphtylamine.*

Composé d'addition jaune : α-naphtylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{27}H_{19}ON$, F : 116° :

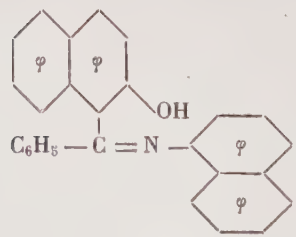


Anal. : Théorique o/o : C, 86,85 ; H, 5,10 ; N, 3,75 ; O, 4,28. — Trouvé o/o : C, 86,70 ; H, 5,24 ; N, 3,59 ; O, 4,7.

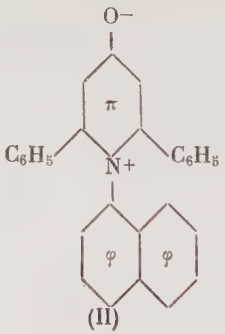
Isomérisation. — Corps rouge : F : 187°, formule brute : $C_{27}H_{19}ON$, formule (I).

Anal. : Trouvé o/o : C, 86,51 ; H, 5,40 ; N, 3,62 ; O, 4,8.

Diphényl-2,6 N-α-naphtyl pyridone, formule (II), F : 287°.



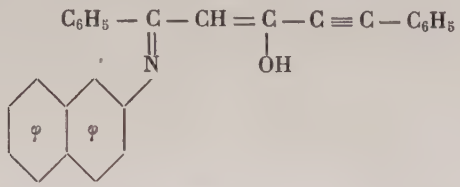
(I)



(II)

V. — *Action de la β-naphtylamine.*

Composé d'addition jaune : β-naphtylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{27}H_{19}ON$, F : 146° :

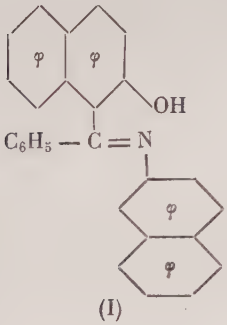


Anal. : Trouvé o/o : C, 86,73 ; H, 5,12 ; N, 3,60 ; O, 4,60.

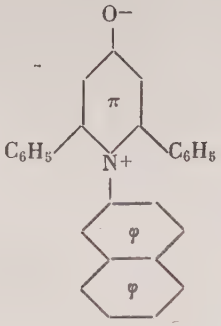
Isomérisation. — Corps rouge : F : 173°, $C_{27}H_{19}ON$, formule (I).

Anal. : Trouvé o/o : C, 86,26 ; H, 5,24 ; N, 3,34 ; O, 5,00.

Diphényl-2-6 N-β-naphtyl pyridone, formule (II), F : 260°.



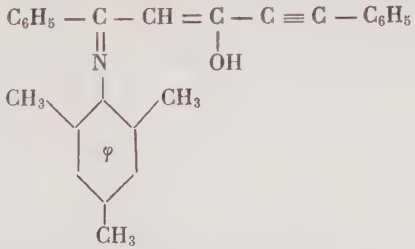
(I)



(II)

VI. — *Action de la mésidine.*

Composé d'addition jaune : mésitylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{26}H_{24}ON$, F : 169° :



Anal. : Théorique o/o : C, 85,47 ; H, 6,30 ; N, 3,83 ; O, 4,38. — Trouvé o/o : C, 85,42 ; H, 6,23 ; N, 3,88 ; O, 4,7.

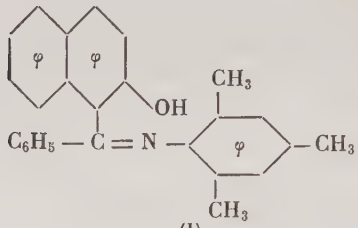
Dans le cas de la mésidine la couleur du corps jaune est beaucoup plus pâle (jaune serin).

Corps rouge : $C_{26}H_{24}ON$, formule (I).

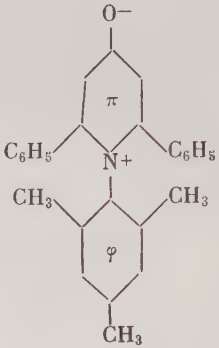
Du produit d'ébullition en solution xylénique, on tire deux sortes de cristaux ; les premiers sont jaune orangé, ils fondent à 170°, mais leur mélange avec le produit de départ (corps jaune) est entièrement fondu à 155°.

Leur solution présente la même couleur et très sensiblement le même spectre d'absorption que le corps rouge dérivé de l'aniline. Ils présentent aussi qualitativement les mêmes solubilités.

Nous les considérerons donc comme les correspondants de ce corps rouge avec les réserves que nous avons faites dans la partie théorique en ce qui concerne la molécule à l'état cristallisé.



(I)



(II)

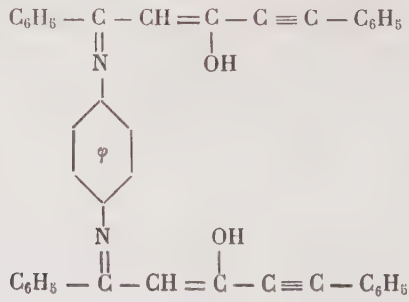
Anal. : Trouvé o/o : C, 85,23 ; H, 6,44 ; N, 3,88 ; O, 4,8.

La N-mésityl diphényl pyridone : $C_{26}H_{24}ON$ fond à 233°, formule (II).

Anal. : Trouvé o/o : C, 80,59 ; H, 6,78 ; N, 3,84 ; O, 8,8. — Théorique pour l'hydrate : C, 81,25 ; H, 6,77 ; N, 3,64 ; O, 8,32.

VII. — *Action de la paraphénylène diamine.*

a) Composé jaune résultant de la condensation de deux molécules de bisphénéthynyl cétone : $C_{40}H_{28}O_2N_2$:



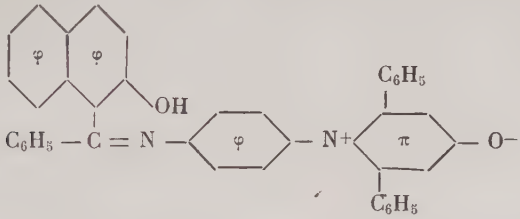
On dissout dans l'alcool bouillant 1 g. de paraphénylène diamine ; cette solution est ajoutée progressivement à une solution de 4,5 g. de bisphénéthynyl cétone.

La réaction très exothermique se déclenche instantanément, et des cristaux apparaissent presque immédiatement.

Ce sont de petites aiguilles brillantes fondant à 215° pour se resolidifier immédiatement. Rendement : 98 o/o.

Anal. : Théorique o/o : C, 84,51 ; H, 4,93 ; N, 4,93 ; O, 5,63. — Trouvé o/o : C, 84,19 ; H, 5,02 ; N, 4,78 ; O, 5,4.

b) Corps possédant la structure A′ et la structure pyridonique : $C_{40}H_{28}O_2N_2$:



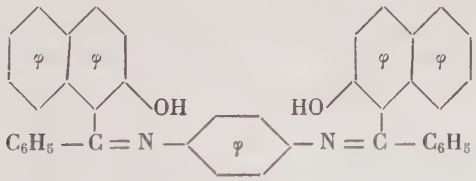
On dissout le corps précédent dans 50 fois son volume de xylène, et on porte à l'ébullition ; après 1 heure apparaît un précipité rouge orangé qui n'augmente plus après une nouvelle heure de chauffage. On décante à chaud et on lave le précipité par un peu de xylène bouillant, puis par 10 fois son volume d'alcool absolu bouillant.

Le précipité se dissout partiellement dans l'alcool.

Le résidu est cristallisé dans le chloroforme où il est très soluble à chaud. Il se présente alors en paillettes orangées fondant à 315°, avec décomposition (rendement : 12 o/o).

Anal. : C, 84,38 ; H, 4,88 ; N, 5,03 ; O, 4,98.

c) Corps possédant 2 fois la structure A′ : $C_{40}H_{28}O_2N_2$:



On laisse refroidir la solution xylénique ; le corps se dépose abondamment, il est souillé du précédent et de quelques résines.

On épuise le résidu par l'alcool bouillant, puis par un défaut de chloroforme. On recristallise finalement dans ce dernier solvant (rendement : 60 o/o).

Le corps se présente en aiguilles orangées, plus claires que les précédentes, fondant à 285°.

Anal. : Trouvé o/o : C, 84,32 ; H, 5,1 ; N, 4,70 ; O, 5,39.

Une ébullition prolongée des deux sortes de cristaux dans le xylène n'en amène aucune modification.

En dissolvant 0,1 g. de chacun des corps dans 10 cm³ de chloroforme on constate que la solution du second est plus colorée que celle du premier, alors que les formes solides présentent le phénomène inverse. En diluant la seconde solution à 20 cm³, les colorations deviennent rigoureusement identiques.

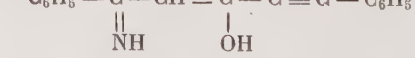
c) Bipyridone. $C_{40}H_{28}O_2N_2$:

L'alcool qui a épuisé les cristaux du premier corps, soumis à une évaporation lente laisse déposer des cristaux colorés du second corps et une quantité infime d'aiguilles incolores que l'on n'a pu que séparer grossièrement à la pince ; leur fusion n'a lieu qu'au-dessus de 400° et avec apparition de carbone ; ce doit être la bipyridone, mais nous n'avons pu réussir à la purifier davantage en vue d'une analyse.

Condensation des amines primaires aliphatiques.

I. — *Action de l'ammoniac.*

Composé d'addition jaune. $C_{17}H_{13}ON$: imino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4 :



Nous avons préparé une solution alcoolique concentrée de bisphénéthynyl cétone. Nous avons ajouté un excès de la solution d'ammoniac commerciale concentrée, diluée de 3 fois son volume d'alcool pour éviter la précipitation éventuelle de cétone.

Au mélange des solutions il se produit un échauffement. Au refroidissement apparaissent des cristaux jaune pâle. La liqueur-mère

par évaporation laisse un résidu boueux dont il est très difficile d'extraire de nouveaux cristaux purifiables.

Ceux obtenus de premier jet, recristallisés dans l'alcool où ils sont d'ailleurs assez solubles, fondent à 147°.

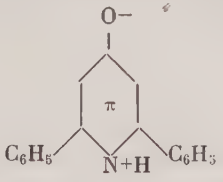
Anal. : Théorique o/o : C, 82,6 ; H, 5,26 ; N, 5,66 ; O, 6,5. — Trouvé o/o : C, 82,53 ; H, 5,42 ; N, 5,34 ; O, 6,9.

Isomérisation. — L'ébullition de la solution xylénique provoque un virage au rouge intense. Par refroidissement on récupère une partie du corps de départ souillé d'une huile rouge. Si on prolonge l'isomérisation, on ne récupère plus que cette huile rouge.

Nous avons songé alors à reprendre une autre méthode qui avait donné des résultats médiocres dans le cas de la triphényl pyridone.

Nous avons chauffé à l'autoclave pendant 1/2 heure à 150° une solution hydroalcoolique du corps jaune. Après refroidissement jusqu'à 100° la partie hydroalcoolique a été décantée pour la séparer d'une huile rougeâtre.

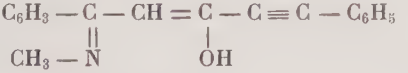
Il apparaît au refroidissement des cristaux grisâtres présentant les caractères d'une pyridone : $C_{17}H_{13}ON$, déjà décrite (4), F : 178° :



Par contre nous n'avons pas réussi à faire cristalliser un corps rouge. Il semble donc d'une part que les rendements en pyridone sont mauvais, d'autre part que les corps rouges existent bien, mais se décomposent plus facilement que le dérivé de l'aniline et probablement avec une vitesse supérieure à celle de leur formation.

II. — *Action de la monométhylamine.*

Composé d'addition primaire jaune : méthylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{18}H_{15}ON$, F : 114° :



Anal. : Théorique o/o : C, 82,7 ; H, 5,75 ; N, 5,36 ; O, 6,13. — Trouvé o/o : C, 82,61 ; H, 5,92 ; N, 5,23 ; O, 6,5.

Isomérisation. — Après de vaines tentatives dont nous attribuons l'échec à un temps de chauffe ou trop long ou trop court, nous avons

enfin réussi après 2 heures d'ébullition de la solution xylénique et refroidissement à obtenir deux sortes de cristaux très distincts.

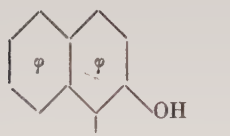
Corps rouge : $C_{18}H_{15}ON$.

Nous avons pu isoler d'une part des cristaux rouge rubis d'aspect parallélépipédique, d'autre part de fines et longues aiguilles jaune pâle.

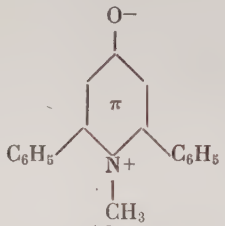
L'alcool froid dissout très facilement les aiguilles et laisse inaltérés les cristaux rouges. La solution de ces derniers dans l'alcool est à peine plus colorée que celle des autres corps rouges, mais les cristaux qui s'en déposent demeurent rouge rubis foncé.

Il résulte de nos exposés théoriques qu'ils répondent sans doute à la formule (I).

Anal. : Trouvé o/o : C, 82,38 ; H, 5,94 ; N, 5,16 ; O, 6,4.



(I)



(II)

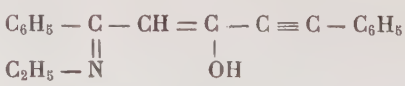
N-méthyl α-α'-diphénylpyridone : $C_{18}H_{15}ON$, formule (II).

Les cristaux pâles recristallisés fondent à 187°. Les auteurs (4) indiquaient 176° comme point de fusion de cette pyridone.

Anal. : Trouvé o/o : C, 79,67 ; H, 5,81 ; N, 5,31 ; O, 6,00.

III. — *Action de la monoéthylamine.*

Composé d'addition jaune : éthylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{19}H_{17}ON$:



Le corps jaune est difficile à obtenir pur dans ce cas. En effet, il est très soluble dans l'alcool même à froid. On l'amène à cristalliser en ajoutant de l'eau avec précaution dans la solution alcoolique tiède en évitant toute précipitation de liquide huileux, cette technique est très délicate.

Lorsqu'on réussit, il se produit lentement de très gros cristaux d'aspect prismatiques, transparents et présentant une couleur ambrée.

L'éther de pétrole a permis de les purifier. On obtient une poudre jaune pâle qui, recristallisée dans l'alcool à 70 o/o, laisse déposer de gros cristaux transparents jaunes, fondant à 64°5.

Anal. : Théorique o/o : C, 82,9 ; H, 6,2 ; N, 5,1 ; O, 5,82. — Trouvé o/o : C, 83,05 ; H, 6,37 ; N, 5,14 ; O, 5,9.

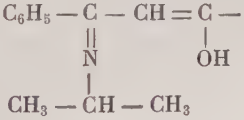
Isomérisation. — Le chauffage de la solution xylénique fait apparaître comme dans tous les autres cas une couleur rouge qui atteint rapidement son plein développement, mais il ne nous a pas été possible d'extraire de cette solution un produit cristallisé.

Nous attribuons cet échec à l'effet nettement anticryogénique du radical éthyle ; le corps jaune fondait déjà beaucoup plus bas que ses analogues et la pyridone correspondante est donnée comme fondant à 105°-110° (20) soit beaucoup plus bas que toutes les autres pyridones.

Il en est probablement de même pour le corps rouge, et, si la préparation contient ces trois produits fusibles en plus des produits de résinification du corps rouge, il n'y a guère d'espoir d'en extraire des cristaux.

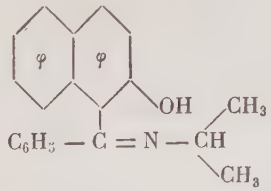
IV. — *Action de l'isopropylamine.*

Composé d'addition primaire jaune : isopropylimino-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentène-2 yne-4. $C_{20}H_{19}ON$, F : 123° :



Anal. : Théorique o/o : C, 83,04 ; H, 6,88 ; N, 4,80 ; O, 5,53. — Trouvé o/o : C, 81,86 ; H, 6,51 ; N, 5,51 ; O, 6,1.

Isomérisation. — Corps rouge : $C_{20}H_{19}ON$, F : 178° :



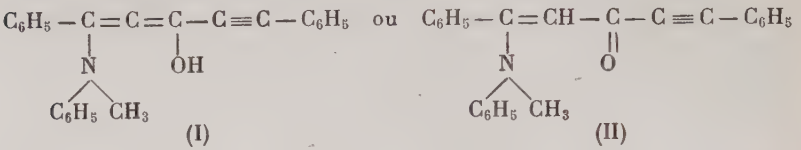
Anal. : Trouvé o/o : C, 82,19 ; H, 6,82 ; N, 4,92 ; O, 5,7.

La pyridone n'a pu être isolée.

Condensation des amines secondaires.

I. — *Action de la monométhylaniline.*

Composé d'addition jaune : phénylméthylamino-1 diphényl-1-5 pentène-1 yne-4 one-3 (formule II). $C_{24}H_{18}ON$:



(I) (II)

Il se fait facilement un dérivé jaune fondant à 108°. Porté quelque temps à 160° puis refroidi vers 100°, il recristallise et refond à 108° en devenant rose immédiatement ce qui n'était pas le cas pour les dérivés des amines primaires qui rougissent avec un certain retard.

Une ébullition prolongée dans le xylène n'amène aucune modification de la coloration jaune et on récupère intégralement le corps de départ.

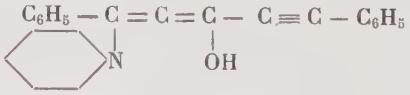
Anal. : Théorique o/o . C, 85,48 ; H, 5,64 ; N, 4,15 ; O, 4,75. — Trouvé o/o : C, 85,03 ; H, 5,79 ; N, 3,92 ; O, 5,00.

Si nous admettons la forme cétonique (formule II) on pourrait espérer la fixation d'une deuxième molécule d'amine, puisque les cétones monoacétyléniques additionnent les amines (8). Nous avons fait bouillir très longuement le corps fondant à 108° avec un excès de monométhylaniline en solution alcoolique et nous avons abandonné 1 mois à la cristallisation. Celle-ci ne s'étant pas produite, nous avons dissous le résidu dans l'éther et l'avons agité avec de l'acide chlorhydrique dilué pour extraire la monométhylaniline en excès. L'évaporation de l'éther a laissé des cristaux fondant à 108° identiques au produit de départ.

Il ne paraît donc pas possible d'additionner plus d'une molécule d'amine, même dans le cas des amines secondaires.

II. — *Action de la pipéridine.*

Composé d'addition jaune : pypérydyl-1 hydroxy-3 diphényl-1-5 pentadiène-1-2 yne-4. $C_{22}H_{21}ON$, F : 119° :



Les résultats sont très comparables aux précédents, mais la fixation de l'amine sur la cétone se fait dès le mélange à température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur. Ici encore la condensation se fait d'autant plus vite que l'amine est plus basique.

Anal. : Théorique o/o : C, 83,84 ; H, 6,66 ; N, 4,44 ; O, 5,07. — Trouvé o/o : C, 83,57 ; H, 6,52 ; N, 5,07 ; O, 5,20.

Le corps jaune obtenu s'est refusé à toute isomérisation.

Condensation sur la phénylphénéthynyl cétone

Nous avons reproduit le composé d'addition de l'aniline et de la phénylphénéthynyl cétone (F : 103°-104°) (8). $C_{21}H_{17}ON$:

$$C_6H_5 - C(=N - C_6H_5) - CH = C(OH) - C_6H_5$$

Sa formation est bien moins rapide que celle de nos dérivés d'addition sur les cétones diacétyléniques, et il ne subit aucune isomérisation thermique.

Applications analytiques.

S'il demeure quelque incertitude quant à la constitution des corps rouges, ce travail n'en fournit pas moins une méthode très simple de différencier les amines primaires, secondaires et tertiaires.

1° Toutes les amines non tertiaires se condensent à la bisphénéthynyl cétone et ceci beaucoup plus facilement et plus sûrement qu'aux cétones monoacétyléniques, pour engendrer des corps jaunes toujours cristallisés et fondant plus haut en général que leur produit de condensation aux cétones monoacétyléniques.

Une amine non tertiaire peut donc être identifiée par le point de fusion de son corps jaune qui constitue un dérivé caractéristique.

2° L'ammoniac et les amines primaires se condensent à chaud avec la dipropynyl cétone pour donner quantitativement des pyridones toujours cristallisées dont le point de fusion peut caractériser l'amine.

3° L'apparition des corps rouges par isomérisation des corps jaunes dérivés de la cétone aromatique semble également jusqu'ici l'apanage des amines primaires, mais il serait imprudent de considérer ce caractère comme aussi absolu que les deux autres, car rien dans les formules que nous avons admises pour les corps rouges ne semble s'opposer formellement à l'existence de tels composés dérivés des amines secondaires. Par ailleurs la formation de ces corps rouges concurrence celle des pyridones et entrave leur isolement, c'est pour-

quoi l'emploi de la dipropynyl cétone est préférable pour la caractérisation de la fonction amine primaire.

Ce travail a été mené à bien grâce à la bienveillante sollicitude de mon Maître M. le Professeur Prévost, à qui je suis heureuse d'exprimer ici mes sentiments de profonde reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à M. le Professeur Dupont qui a bien voulu me permettre d'effectuer une partie de mes recherches dans les laboratoires qu'il dirige à l'Ecole Normale Supérieure, et accepter la Présidence de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier M. le Professeur Vavon, à l'obligeance de qui je dois certaines de mes matières premières, et je veux témoigner ma gratitude aux Membres du Conseil de la Société Chimique de France, qui, à la suite des premiers résultats, m'ont accordé une bourse de voyage à l'occasion du Congrès de Londres.

Enfin je n'oublie pas M. Dulou, chef de travaux à l'Ecole Normale Supérieure et mes camarades de laboratoires, particulièrement MM. Lozac'h, Piganiol, Souchay et Valette pour l'aide amicale et efficace qu'ils ne m'ont jamais ménagée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Conrad et Guthzeit. — *Ber. Chem. Ges.*, 1887, **20**, 159.
(2) Perkin. — *J. Chem. Soc.*, 1887, **51**, 498.
(3) Feist. — *Ann. der. Chem.*, 1890, **257**, 279.
(4) Petrenko et Kritschenko. — *Ber. Chem. Ges.*, 1909, **3**, 3688.
(5) Jositsch et Lebedew. — *J. Soc. Phy. Russe*, 1910, **42**, 1494.
(6) Liang. — *Bull. Soc.*, 1933, **53**, 44.
(7) Dupont. — *Bull. Soc.*, 1927, 1167.
(8) André. — *Thèse Paris*, 1912.
(9) Moureu et Delange. — *Bull. Soc.* [3], **25**, 302.
(10) Ruhemann et Cunnington. — *J. Chem. Soc.*, **75**, 954.
(11) Ruhemann. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 431.
(12) Prévost et Kirrmann. — *Bull. Soc.*, 1931, **4**, 194, 1309.
(13) Mme Ramart-Lucas. — *Bull. Soc.*, 1947, **495**, 987.
(14) Bowden et Heilbron. — *J. Chem. Soc.*, 1946, **39**, 945.
(15) Conrad et Eckhardt. — *Ber. Chem. Ges.*, 1889, **22**, 80.
(16) Feist. — *Ber. Chem. Ges.*, 1890, **23**, 3733.
(17) Perrier. — *C. R.*, 1893, **116**, 1141.
(18) Verlander et Meyer. — *Ber. Chem.*, 1912, **45**, 3356.
(19) Hantzch et Denstorff. — *Ann. der Chem.*, 1906, **39**, 349.
(20) Petrenko et Kritschenko. — *Ber. Chem. Ges.*, **42**, 3692.
(21) J. Chauvelier. — *Comp. Rend.*, 1948, **226**, 927.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

Partie théorique. 2

Partie expérimentale 18

CHAPITRE PREMIER. — *Préparation des cétones diacétyléniques* . 18

Préparation de la dipropynyl cétone 18
Préparation de la bisphénéthynyl cétone. 21
Préparation de la phénylphénéthynyl cétone . . . 24

CHAPITRE II. — *Condensation des cétones avec les amines* . . . 26

Condensations sur la dipropynyl cétone 26
Préparation de la diméthyl-2-6, γ-pyrone. 27

Condensations sur la bisphénéthynyl cétone 32
Condensation des amines primaires aromatiques . . 32
Préparation de la diphényl-2-6, γ-pyrone. 33
Condensation des amines primaires aliphatiques . . 46
Condensation des amines secondaires. 50

Condensations sur la phénylphénéthynyl cétone. . . . 51

Applications analytiques 51

BIBLIOGRAPHIE 53

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude Physico-Chimique de la liaison hydrogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 Février 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Jean CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 804, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 876. — 4-1948.